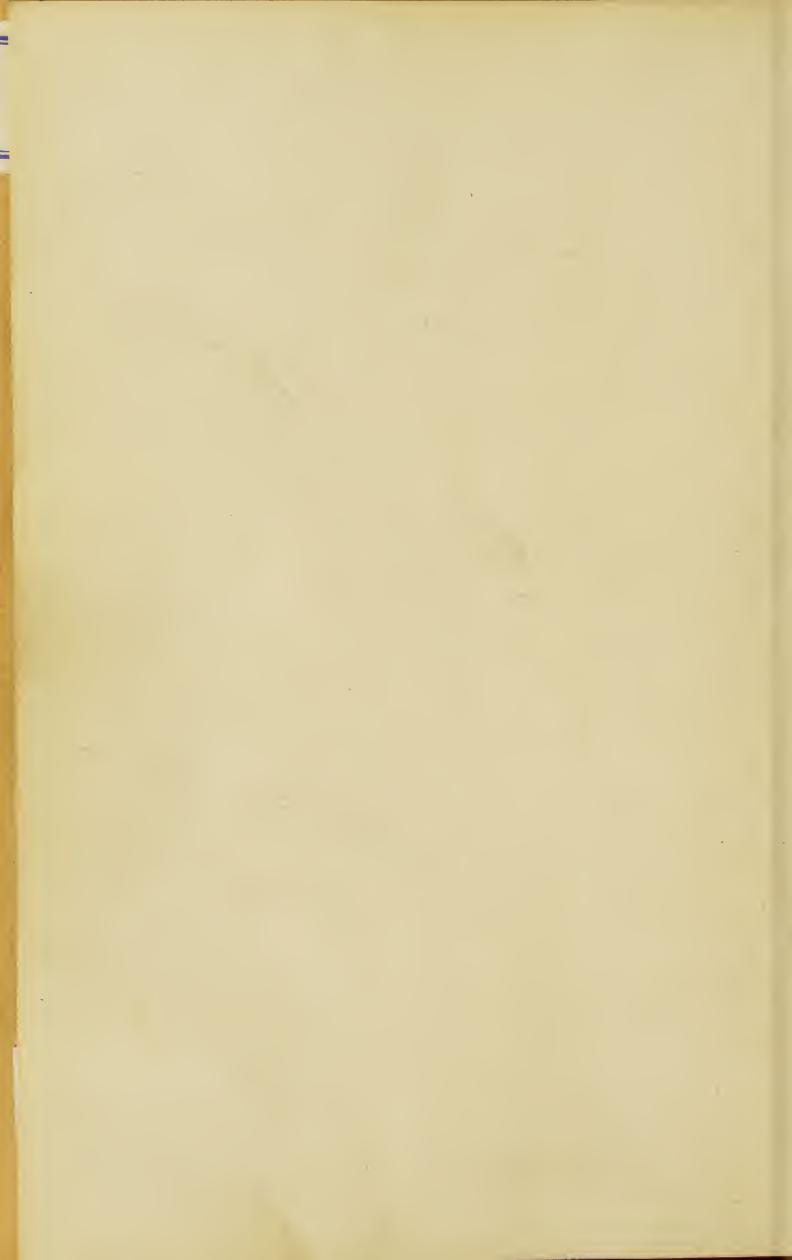


Med K11567



DIE ZERSETZUNG STICKSTOFFFREIER ORGANISCHER SUBSTANZEN DURCH BAKTERIEN



DIE ZERSETZUNG

STICKSTOFFFREIER ORGANISCHER SUBSTANZEN DURCH BAKTERIEN

CATALOGUED

Von

DR. O. EMMERLING

PRIVATDOZENT AN DER UNIVERSITÄT BERLIN

MIT SIEBEN LICHTDRUCKTAFELN

BRAUNSCHWEIG

DRUCK UND VERLAG VON FRIEDRICH VIEWEG UND SOHN

1902

> Alle Rechte, namentlich dasjenige der Übersetzung in fremde Sprachen, vorbehalten

11607709

'ELLCOME A STITUTE		
Coll	welMOmec	
Call		
No	CU	
	A	



HERRN GEH. REGIERUNGSRAT

PROFESSOR DR. EMIL FISCHER

IN VEREHRUNG

GEWIDMET

Digitized by the Internet Archive in 2016

VORWORT.

Die nachstehende Monographie ist aus einer Reihe von Vorlesungen über Bakteriengärungen entstanden. Dieselben wurden meist vor Chemikern gehalten, und auch das vorliegende Werkchen ist zunächst für solche bestimmt. Es soll ihnen in möglichster Kürze die Details bieten, welche während der Vorlesung nicht berücksichtigt werden konnten. Eine, wenn auch nicht vollständige, so doch, wie ich glaube, dem Zwecke entsprechende Zusammenstellung der Literatur wird vielleicht auch manchem Gärungsphysiologen willkommen sein.

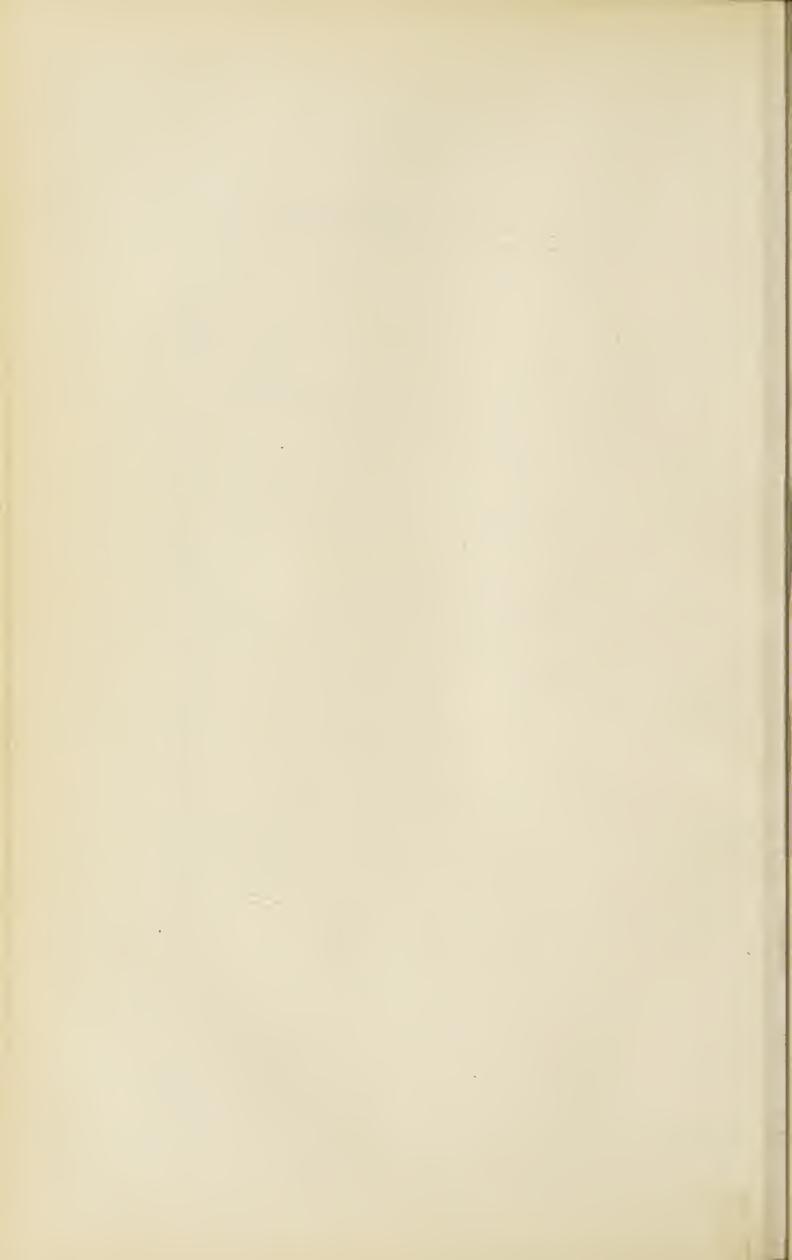
Berlin, im August 1902.

0. Emmerling.



INHALTSVERZEICHNIS.

	Seite
Einleitung	1
Oxydationsgärungen	12
Die Essiggärung	12
Oxydationsgärungen, welche durch das Bacterium xyli-	
num erzeugt werden	22
Andere Oxydationsgärungen	25
Die Milchsäuregärung	25
Die Milchsäuregärung in landwirtschaftlichen und in-	
dustriellen Betrieben	62
Der Kefir	65
Andere aus Milch bereitete Getränke	69
Die Milchsäuregärung bei der Futterbereitung, dem	
Einmachen von Gemüsen u. s. w	71
Die Milchsäuregärung in den Gärungsgewerben	77
Die Gärung des Brotes	84
Die schleimige Gärung	87
Leukonostok und ähnliche Schleimbildner	96
Die Buttersäuregärung	100
Die butylalkoholische Gärung	113
Die Cellulosegärung	118
Einzelne, zum Teil nicht oder wenig aufgeklärte	
Gärungen	126
Autoren-Register	133
Sach-Register	137



Einleitung.

Die Spaltung des Zuckers in Alkohol und Kohlensäure durch Hefe, welche unter dem Namen alkoholische Gärung bekannt ist, bildet die am genauesten studierte unter den Gärungserscheinungen. Sie ist aber nicht die einzige, denn außer den Sproßpilzen vermögen auch andere Vertreter der niederen Pflanzenwelt ähnliche Prozesse einzuleiten und durchzuführen, deren Endprodukte außerordentlich verschieden sind, und welche wegen ihrer wichtigen Rolle und ihrer Verbreitung in der Natur, oder wegen ihrer Bedeutung für bestimmte Zweige der menschlichen Tätigkeit, wohl geeignet sind, unser Interesse zu erregen.

Außer gewissen Schimmelpilzen treten zahlreiche Bakterien als solche Gärungserreger auf. Sie, die Totengräber der organischen Natur, spalten und zertrümmern die komplizierten chemischen Verbindungen in einfache Stoffe, ja selbst bis zur Elementarform, sie bereiten aber auch durch ewiges Umwandeln die Körper anderen Organismen zur Ansiedelungsstätte oder zur Nahrung vor.

Ein ganz besonderes Interesse bieten diejenigen unter den Bakterien, welche in mannigfacher Weise die Emmerling, Zersetzung stickstofffr. Substanzen.

wichtige Klasse der Kohlehydrate zu ihren Angriffspunkten wählen, schon deshalb, weil hier die Verhältnisse immer noch einfach liegen und sich besser übersehen lassen als etwa bei den Eiweifskörpern, aber auch aus dem Grunde, weil diese Zersetzungen eine eminente praktische Bedeutung besitzen. In der Technik, in der Landwirtschaft, im Haushalte, überall, wo jene Stoffe zur Verwendung kommen, sind wir auf Bakterientätigkeit angewiesen oder müssen mit ihr rechnen und unter Umständen gegen sie ankämpfen. Will man jedoch daraus Nutzen ziehen oder dem Feinde siegreich entgegentreten, so ist es vor allen Dingen erforderlich, Freund oder Feind möglichst genau zu kennen. hat die fortschreitende Wissenschaft das Erkenntnisgebiet in erfreulicher Weise erweitert und aufgehellt und die Rolle einzelner Organismen für diesen oder jenen Vorgang klar gelegt. Der Nutzen liegt auf der Hand; statt, wie früher, den Zufall walten zu lassen, können wir jetzt für einen bestimmten Zweck, bei welchem Bakterientätigkeit erforderlich ist, die geeignetsten Gärungserreger auswählen, oder die genau studierten mit den geeignetsten Mitteln bekämpfen. Man hat früher bei allen Bakteriengärungen stets mit Bakteriengemischen gearbeitet, welche, jeder Kontrolle entzogen, die willkürlichsten Prozesse hervorbringen musten.

Selbst ein Forscher wie Pasteur, dem wir auf diesem Gebiete so Großes und Epochemachendes verdanken, kannte die Mittel noch nicht, aus derartigen Gemischen, wie sie die natürlich sich abspielenden

Gärungsprozesse fast immer darbieten, mit Sicherheit einzelne Arten zu isolieren, und viele der von ihm beschriebenen Fermente sind zweifellos keine Reinkulturen in unserem heutigen Sinne gewesen, dasselbe gilt von zahlreichen späteren Forschern. Einer der ersten, welche wenigstens versucht haben, und in einzelnen Fällen wohl auch mit Erfolg, aus Gärungen den spezifischen Erreger rein zu gewinnen, war A. Fitz. Seine, der Lister'schen Verdünnungsmethode nachgebildete Arbeitsweise, verbunden mit dem Prinzipe der Gewährung der günstigsten Entwickelungsbedingungen, bot in der Tat schon ein für damalige Zeit ausgezeichnetes Hilfsmittel dar; in manchen Fällen mußte jedoch auch dieses versagen. Die Mühe und Ausdauer, welche damals mit derartigen biologischen Arbeiten verknüpft war, bleibt bewundernswert.

Es würde zu weit führen und hieße nur bekanntes sagen, hier die Methoden auch nur anzudeuten, welche dem Gärungsphysiologen heute zu Gebote stehen; in den meisten Fällen wird man sich zur Isolierung von Bakterien des festen Nährbodens bedienen, wie ihn R. Koch zunächst für pathogene Arten in die bakteriologische Technik eingeführt hat; ja nach der Art der vorliegenden Organismen wird derselbe in seiner Zusammensetzung modifiziert werden müssen. Die Isolierung und Reinzucht aus einer Zelle, unzweifelhaft die sicherste Methode, unter Beibehaltung des flüssigen Mediums, geschieht wohl ausschließlich noch bei Hefenuntersuchungen nach Methoden, wie sie von Hansen, P. Lindner u. a. empfohlen worden sind. Über die

bakteriologische Technik und die Untersuchungsmethoden findet jeder Interessent das Wissenswerte in den zahlreichen betreffenden Lehrbüchern 1). Auch die allgemeinen Eigenschaften der Mikroorganismen sollen hier nicht behandelt werden, da ebenfalls kein Mangel an diesbezüglichen Zusammenstellungen ist 2).

Die bekannteren und wichtigsten Gärungserscheinungen mit Hilfe der Bakterien beruhen in einer Zersetzung der Kohlehydrate, nur die Essiggärung macht hier eine Ausnahme; wichtigen, zum Teil ebenso sehr interessanten Gärungen unterliegen gewisse Alkohole, organische Säuren und andere Körper. Diese alle sollen im folgenden besprochen werden. Dagegen erscheint es zweckmäßiger, zur Zeit die so wichtige, aber noch zu wenig aufgeklärte bakterielle Zersetzung der Eiweifskörper bei der Fäulnis und Verwesung auszuschließen; obschon auch auf diesem Gebiete zahlreiche Beobachtungen vorliegen, so genügen dieselben doch nicht, einen Einblick in den Mechanismus der Zersetzungen der so komplizierten Substanzen zu gewinnen.

Unter den Kohlehydraten sind es besonders die Zucker, welche den mannigfachsten Umsetzungen und Spaltungen durch bakterielle Tätigkeit zugänglich sind. Die einfachen Saccharide werden dabei direkt angegriffen, die Polysaccharide, wie auch in anderen

¹) Günther, Einführung in das Studium der Bakteriologie, Leipzig bei Thieme. P. Lindner, Mikroskopische Betriebskontrolle, Berlin bei Parey.— ²) A. Fischer, Vorlesungen über Bakterien, Jena bei G. Fischer.

Fällen, z. B. der alkoholischen Gärung, stets nach vorheriger Hydrolyse zu Monosacchariden. Es liegen gewichtige Gründe zu einer solchen Annahme vor, wenn es auch durchaus nicht in allen Fällen gelungen ist, diese hydrolytische Umwandlung experimentell zu verfolgen.

Die meisten Zuckerarten sind für viele Bakterien sehr günstige, leicht zu assimilierende Nährstoffe, manche Arten sind geradezu auf den Zucker angewiesen. Verhältnismäsig wenige Bakterien verhalten sich dagegen ablehnend, indem sie entweder überhaupt nicht in seiner Gegenwart gedeihen, oder aber gewisse charakteristische Eigenschaften einbüßen. In dieser Beziehung hat R. Lyons 1) Untersuchungen angestellt, in denen er den Einfluss eines wechselnden Traubenzuckergehaltes auf die Zusammensetzung der Bakterien bespricht. Außer einigen Pigmentbakterien, welche, wie beispielsweise der Staphylococcus pyogenes aureus nach Bujweid2), die Fähigkeit, Farbstoff zu erzeugen, verlieren, gehören besonders gewisse pathogene Arten zu den zuckerfeindlichen Mikroben. Der Choleravibrio, welcher in gewöhnlicher alkalischer Fleischbrühe Indol erzeugt, sistirt diese Tätigkeit bei Gegenwart von Zucker (Gorini³). Die sonst bei der Eiweissfäulnis entstehenden aromatischen Zersetzungsprodukte bleiben aus, sobald Rohrzucker, Dextrin, Stärke, aber auch Glycerin und milchsaurer Kalk sind zugegen

¹) Arch. Hygiene 28, 1, 30. — ²) Centrbl. Bakt. 2, 588 (1888). — ³) Ebenda 13, 790.

(Hirschler¹). Auch Winternitz²) konnte bei der Fäulnis in Gegenwart von Milch kein Indol finden. Die konservierende Eigenschaft der Milch ist bekannt und wird in den Haushaltungen vielfach verwendet. Nach Senator³) enthalten die Fäces von Säuglingen weder Phenol noch Skatol oder Indol, und Fischer⁴) konnte Eiter, welchem 25 Proz. Zucker zugesetzt waren, lange Zeit unverändert aufbewahren.

Nach den Beobachtungen W. Auerbachs 5) büßen gewisse proteolytisch wirksame Bakterien durch Zuckerzusatz zum eiweißhaltigen Nährboden die Fähigkeit ein, ein proteolytisches Enzym zu erzeugen; infolgedessen bleibt die Gelatine unverflüssigt. Wie geringe Quantitäten Zucker zum Teil schon schädlich wirken, geht aus einer Mitteilung Hellströms 6) hervor. Danach wirkt in einfacher peptonfreier Bouillon Glukose bereits in Mengen von 0,1 Proz. auf den Choleravibrio, 0,2 Proz. auf den Bacillus typhi, 0,3 Proz. auf eine Reihe anderer Bakterien tötlich. In vielen Fällen wird zweifellos die schädliche Wirkung der Zuckerarten in einer Säurebildung beruhen, gegen welche viele Bakterien sehr empfindlich sind. Was die konservierende, also bakterienfeindliche Wirkung der Milch resp. des Milchzuckers betrifft, so vertritt Bienstock 7) die Ansicht,

¹) Hirschler, Zeitschr. physiol. Chem. 10, 306 (1886). — ²) Winternitz, ebenda 16, 460 (1892). — ³) Senator, ebenda 4, 1 (1881). — ⁴) E. Fischer, Zeitschr. für Chirurgie 22, 225. — ⁵) Auerbach, Arch. Hygiene 31, 311 (1899). — ⁶) Hellström, Centralbl. Bakt. 1, 170 u. 217 (1899). — ⁷) Bienstock, Arch. Hygiene 39, 390 (1901).

nicht diesem komme gedachte Wirkung zu, sondern den stets in der Milch verhandenen fäulnishemmenden Bakterien; solche sollen u. a. das Colibakterium und der Bac. aërogenes sein. Es muß hinzugefügt werden, daß beide Arten energische Säurebildner sind.

Wenn auch die meisten Kohlehydrate, so weit sie nach dieser Richtung hin untersucht sind, der bacteriellen Zersetzung zugänglich sind, so findet eine solche doch in sehr verschiedenem Grade statt. In manchen Fällen, wo von Vergärungen gesprochen wird, kann von einer solchen eigentlich gar nicht die Rede sein. Ein kleiner Teil des Kohlehydrats verfällt dem Veratmungsprozess des Pilzes, wobei denn auch natürlich gasförmige Produkte, wie Kohlensäure, entstehen. Ein derartiger Prozess muß aber von einer eigentlichen Gärung streng geschieden werden.

Ohne den Begriff der Gärung historisch zu entwickeln, mag nur auf den lebhaften Streit zwischen Liebig und Pasteur über das Wesen der alkoholischen Gärung hingewiesen werden; derselbe hat jetzt ein versöhnendes Ende gefunden. Wir wissen, daß Pasteur recht hatte, wenn er behauptete, der lebende Organismus bewirke die Gärung, insofern er gewisse Substanzen erzeugt, welche, wie Liebig lehrte, die unmittelbare Ursache der Gärung sind; die Endeckung der Zymase hat die Liebigsche Anschauung von der Enzymwirkung bestätigt. Dies gilt zunächst nur für die alkoholische Gärung. Ob auch den Bakteriengärungen enzymatische Prozesse zugrunde liegen? Wir wissen es nicht; aber solche von vornherein auszuschließen, weil wir noch

kein entsprechendes Enzym haben isolieren können, wäre in gewissen Fällen wenigstens ganz verkehrt. Es fehlt durchaus nicht an entsprechenden Ansichten im bejahenden Sinne, beispielsweise bezüglich der Milchsäuregärung, welche der alkoholischen ja sehr nahe verwandt ist. Statt, dass wie bei der letzteren, die Produkte Alkohol und Kohlensäure sich trennen, bleiben sie bei ersterer zusammen und bilden Alkoholkohlensäure, d. h. Milchsäure. Dazu kommt, dass die Milchsäuregärung eine verhältnismäßig sehr glatte Reaktion ist, wie solche bei enzymatischen Prozessen auch sonst auftreten. Enzyme wirken ja vielfach wie verdünnte Alkalien oder Säuren; nun hat aber Duclaux 1) nachweisen können, dass Zucker durch verdünntes Kali im Sonnenlicht in Alkohol und Kohlensäure zerfällt; ersetzt man das Kali durch Baryt oder Kalk, so entsteht Milchsäure. Es hat etwas Bestechendes, auch bei der Milchsäuregärung ein Enzym als wirksames Agens anzunehmen, aber leider fehlen uns noch die direkten Beweise, eine Milchsäurezymase hat man noch nicht aus Milchsäurenbakterien erhalten.

Bei anderen Gärungen, wie der Buttersäuregärung, spricht vieles gegen die Annahme eines enzymatischen Prozesses.

Da wir also noch in keinem Falle von Bakteriengärungen Enzyme haben isolieren können, ist es erforderlich, für diese Gärungen die Anwesenheit der lebenden Zelle vorauszusetzen, und wir können diese

¹⁾ Duclaux, Ann. Pasteur 10, 168 (1896).

Prozesse so definieren: Bakteriengärungen sind Zersetzungen chemischer Körper durch lebende Bakterien, bei denen meist komplexe Moleküle zu einfacheren abgebaut werden und zwar in der Weise, dass die Verbrennungswärme der Summe der Produkte geringer ist als die des ursprünglichen Körpers.

Außer dem spezifischen Gärungserreger und dem Gärungssubstrat sind für eine normal verlaufende Gärung noch einige andere Momente von Bedeutung. Das Wachstum zahlreicher Bakterien und damit auch die Intensität ihrer Wirkung ist an gewisse Temperaturgrenzen geknüpft; jede Gärung verläuft am besten bei dem Temperaturoptimum des Erregers. ist die Rolle des Sauerstoffs eine ganz hervorragende. Durch zahlreiche Untersuchungen ist festgestellt, daß für die Vermehrung der meisten Bakterien der Sauerstoff unerläfslich ist. Es sind ausführliche Versuche u.a. von E. Buchner¹) über diesen Punkt bei einer Anzahl von Gärungserregern angestellt worden. So wird die Vermehrung des Bacillus Fitzianus durch Sauerstoffanwesenheit wesentlich begünstigt; bei gleicher Aussaat wird von diesem Mikroben in derselben Zeit mehr Glycerin bei Luftzutritt vergoren als bei Ausschluß der Luft, weil die Bakterienzahl rasch wächst; dagegen ist die Leistung des einzelnen Pilzes größer Ähnliche Verhältnisse finden wir bei Luftmangel. bei zahlreichen anderen Pilzen wieder. Es gibt ausgesprochene aerophile Gärungserreger, z. B. die Essig-

¹⁾ Zeitschrift f. physiol. Chem. 9, 380 (1885).

säurepilze und die meisten Milchsäurefermente, dagegen üben andere ihre Gärtätigkeit nur bei teilweisem oder vollkommenem Sauerstoffmangel aus, wie die meisten Erreger der Buttersäuregärung.

Was die Verbreitung der gärungserregenden Bakterien betrifft, so findet man sie überall, wo organische Substanzen absterben oder den verschiedensten Zersetzungen anheim fallen; viele bewirken die verbreitetsten natürlichen Gärungen; durch andere hat man mannigfache Fermentationen künstlich herbeizuführen gewußt. Vielfach begegnet man nicht ihren vegetativen, sondern den Dauerformen, welche sie in Gestalt der Sporen bilden, sobald ihre Entwickelungsund Ernährungsbedingungen ungünstige werden; gerade unter den Gärungserregern sind zahlreiche sporenbildende Arten bekannt, doch kommen diese Organe durchaus nicht allen zu. Unter günstigen Bedingungen keimen die Sporen aus und bilden die vegetative Form, welche sich dann zum Teil fabelhaft rasch vermehrt. Wie schnell eine solche Vermehrung vor sich gehen kann, beweist eine Untersuchung von Freudenreichs 1) über den Keimgehalt der Milch. Zwei Stunden nach dem Melken enthielt ein Kubikcentimeter 9000 Keime, eine Stunde später 31750, nach 25 Stunden aber 5600000, während die Milch bei 150 aufbewahrt wurde; in einem anderen Falle, wo die Milch nach 21/2 Stunden 9300 Keime enthalten hatte, war die Zahl derselben bei 35° nach 24 Stunden auf 50 000 000 gestiegen.

¹⁾ v. Freudenreich, De la teneur du lait en bactéries [Ann. de microgr. 2, 3, 115 (1890)].

Zu den wichtigen Faktoren für die günstige Entwickelung der Bakterien gehört auch die Anwesenheit einer geeigneten Stickstoffquelle und gewisser anorganischer Salze. Erstere kann sehr verschiedener Natur sein, anorganischer in Form von Ammoniak oder Salpetersäure, oder organischer in Form von Amiden, Aminosäure oder Eiweißkörper; letztere werden im großen ganzen bevorzugt. Von den anorganischen Salzen sind die des Kalks, der Magnesia, des Kalis und Natrons die wichtigsten, am besten werden sie als Phosphate, Sulfate und Chloride gegeben.

Es ist ferner dafür Sorge zu tragen, daß die Gärungsprodukte da, wo sie auf den Pilz schädlich wirken, beseitigt oder in eine indifferente Form übergeführt werden.

Bei Berechnung eines beliebigen Gärungseffektes hat man zu berücksichtigen, dass derselbe nie vollständig dem durch die entsprechende chemische Gleichung darstellbaren entspricht. Ein gewisser Teil des Gärungsmaterials dient dem Pilz zum Aufbau neuer Zellen und zur Unterhaltung der Atmung. Ausführliches haben darüber W. Hesse¹), Kolkwitz²) berichtet. Wie energisch der Atmungsprozess unter Umständen sein kann, beweist die Wärmeentwickelung beispielsweise in Heu und Stroh, welche sich bis zur Verkohlung und Entzündung steigern kann³).

¹⁾ W. Hesse, Zeitschr. für Hygiene 15, 1 (1893). — 2) Kolkwitz, Über den Einfluß des Lichtes auf die Atmung der niederen Pilze (Pringsheims Jahrb. 33, 128). — 3) F. Cohn, Ber. d. deutsch. bot. Ges. 11, 66 u. Berthelot C. R. 117, 1079 (1893).

Oxydationsgärungen.

Die Essiggärung.

Wenn man Wein oder Bier, überhaupt schwach alkoholische Flüssigkeiten an der Luft stehen läfst, so bemerkt man in vielen Fällen, dass eine Trübung eintritt, welche von der Oberfläche der Flüssigkeit ausgeht und sich meist zu einer Haut auf derselben vereinigt. Dabei verschwindet der alkoholische Geschmack und macht einem sauren Platz. Wein oder Bier sind in Essig verwandelt. Es ist dies eine seit den ältesten Zeiten bekannte Tatsache, doch war man über die dabei stattfindenden Vorgänge naturgemäß recht unklar. Allgemein glaubte man lediglich an eine Umwandlung ohne Zutritt neuer Stoffe. So spricht sich Basilius Valentinus 1) dahin aus, dass die Materie durch die Putrefaktion und Fäulung der stetigen Wärme transmutiert und zu Essig geworden sei. Becher unterscheidet den Essig vom Weingeist durch seinen Gehalt an salzigem Element, während der

¹⁾ Dies und das Folgende nach Kopp, Geschichte der Chemie 4, 336.

Weingeist mehr schwefliges Element enthalte. Stahl endlich nennt den Essig eine innige Vereinigung von Säure mit Weingeist, letzterer sei im Essig enthalten.

Als der erste, welcher die Rolle des Sauerstoffs bei der Essigbildung erkannte, wird gewöhnlich Lavoisier angesehen: der Wein wird nach ihm nur unter der Einwirkung der Luft zu Essig, doch muß hier hervorgehoben werden, daß bereits der Abbé Rozier (bei Fourcroy, Elements d'hist. nat. et de chim. 1786, 4, 220) die Bedeutung der Luft bemerkt und dahin zielende Versuche angestellt hatte.

Aber die meisten von Lavoisiers Nachfolgern widersprachen sich noch vielfach, und erst mit Davys Entdeckung des Platinschwarzes und seiner Eigenschaften wurden alle Zweifel bezüglich der Mitwirkung des Sauerstoffs gehoben. Durch Platinschwarz wird Alkohol zu Essigsäure oxydiert, wozu Döbereiner 1) die nötigen theoretischen Erklärungen gab. Danach vollzieht sich die Essigbildung nach der Gleichung

$$C_2 H_6 O + 2 O = C_2 H_4 O_2 + H_2 O.$$

Wie aber gestalten sich die Verhältnisse bei den natürlichen Vorgängen der Essigsäuerung? Verdünnt man reinen Alkohol mit Wasser, so kann eine solche Mischung ruhig der Luft ausgesetzt werden, ohne daß man Essigbildung wahrnehmen kann; es fehlt in diesem Falle an einer Substanz, welche, wie das Platinschwarz, den Sauerstoff der Luft übertragen kann. Anders bei den Veränderungen von Wein oder Bier. Zwar ist

¹⁾ Schweiggers Journ. 8, 321.

auch hierbei kein Metall wie das Platin tätig, aber doch eine Substanz, welche denselben Effekt ausübt.

Betrachtet man eine in Essigbildung begriffene alkoholische Flüssigkeit mikroskopisch, prüft man besonders die mehr oder weniger feine Haut, welche die Oberfläche bedeckt, so erkennt man dieselbe aus kleinen Organismen bestehend, welche entweder lediglich den Charakter der Bakterien zeigen, oder mit Hefen vermischt sind. Solche Häute waren bereits von Person im Jahre 1822 bemerkt und mit dem Namen "Mycoderma aceti" belegt worden. Nach Liebigs 1) Ansicht spielt diese Mycoderma bei der Essigbildung lediglich die Rolle des fein verteilten Metalls, welches Sauerstoff verdichtet und auf den Alkohol überträgt, die organisierte Natur selbst ist dabei ganz nebensächlich, es finden hier dieselben Vorgänge statt, wie bei der Verwandlung des Spiritus bei dem sogenannten deutschen Schnellessigverfahren, bei welchem die porösen Buchenholzspäne die Sauerstoffübertragung bewerkstelligen. Auch Pasteur²) war überzeugt, dass das Essigsäureferment nach Art des Platinschwammes wirke, während aber Liebig glaubte, dass beliebige andere ähnliche Körper die gleiche Wirkung hervorbringen könnten, betonte Pasteur gerade die organisierte Natur der Mycoderma und bewies, dass ohne dieselbe keine Essiggärung zustande komme.

Besonders durch die Arbeiten A. Mayers und

¹) Ann. d. Chem. u. Phys. 61 (1839). — ²) Etudes sur le vinaigre.

W. v. Knieriems¹) ist auf die großen und wesentlichen Unterschiede zwischen der rein chemischen Essigsäurebildung und der eigentlichen Essiggärung hingewiesen worden. Bei ersterer spielt die Stärke des Alkohols keine wesentliche Rolle, auch der konzentrierteste Spiritus unterliegt der Oxydation; ferner findet die Essigbildung bei höherer Temperatur rascher statt und endlich dient gerade der reinste Alkohol am besten diesem Zwecke. Anders bei der Essiggärung: Hier kann nur verdünnter und mit gewissen anorganischen Verbindungen versetzter Spiritus verwendet werden, und das Einhalten bestimmter Temperaturen ist unbedingt geboten. Die Essiggärung ist demnach eine biologische Erscheinung, hervorgerufen durch die Lebenstätigkeit gewisser Mikroorganismen.

Diese letzteren sind von Kützing²), Thomson³), besonders aber von Pasteur studiert worden. Die stäbchenförmigen Bakterien der Mycoderma aceti sind die eigentlichen Essigbildner, während die hefenartigen Gebilde, Kahmhefen, nicht die Fähigkeit besitzen, Essig zu erzeugen; sie verbrennen im Gegenteil den gebildeten Essig zum Teil weiter zu Kohlensäure und. Wasser. Das mikroskopische Bild einer Essighaut ist in dem Photogramm, Tafel I, Nr. 1, wiedergegeben. Wird eine Spur solcher Haut in sterile verdünnte alkoholische Flüssigkeit, der es nicht an sonstigen Nährsubstanzen fehlt, gebracht, so findet rasch Essigbildung statt.

¹⁾ Landwirtschaftl. Versuchsstat. 16, 305. — 2) Journ. prakt. Chem. 11, 390. — 3) Ann. Chem. Pharm. 83, 89 (1852).

Pasteur selbst hat Reinkulturen dieser Bakterien nicht in den Händen gehabt, spätere Untersuchungen, namentlich die bahnbrechenden Arbeiten Hansens 1), führten zu der Erkenntnis, dass die Bakterien der Mycoderma aceti nicht aus einer einzigen Spezies bestehen. Er konnte daraus zunächst zwei Arten isolieren, welche er Mycoderma aceti und Mycoderma Pastorianum nannte. Später beschrieb er noch eine dritte Bakterienart, das Bacterium Kützingianum. Letztere beiden zeichnen sich durch ihre Fähigkeit aus, sich mit Jod blau zu färben, welche Eigenschaft dem die Zellen umhüllenden Schleime zukommt. Alle zeigen das Bestreben, zu Zoogloeamassen zu verkleben und so zusammenhängende Häute zu bilden und sind ausgezeichnet durch ihr Auswachsen zu langen Fäden und die häufigen Involutionsformen eigentümlicher Art.

Die Faden-, resp. Kettenbildung findet bei 40 bis $40^{1}/_{2}^{0}$ statt, Tafel I, Fig. 2; bringt man solche Kulturen in eine Temperatur von 34°, so treten spindelförmige, an einer Stelle stark angeschwollene Formen auf, wonach der Zerfall in Kurzstäbchen vor sich geht.

Bacterium aceti bildet (am besten auf obergärigem Doppelbier von 1 proz. Alkohol) bei 34° eine schleimige, oft marmorartige Haut, Bacterium Pasteurianum dagegen eine trockene, faltige Decke, welche an der Wand emporsteigt. Letztere Eigenschaft zeigt das Bacterium Kützingianum noch mehr.

Das Temperaturminimum von Bacterium aceti und

¹⁾ Untersuch. aus der Technik der Gärungsgewerbe 1895.

Pasteurianum liegt zwischen 4 bis 6°, das Optimum bei 34°. Nach Lindners¹) Angabe bildet Bacterium aceti eine flach ausgebreitete, rundzackig-rosettenförmige Riesenkolonie auf Würzegelatine, Bacterium Pasteurianum eine schwach gewölbte, ganzrandige und faltenförmige, Bacterium Kützingianum schwach gewölbte, faltenfreie.

Außer den soeben erwähnten Essigbakterien hat man mit der Zeit eine Reihe anderer kennen gelernt, welche von W. Peters 2), A. Zeidler 3), Wermisch off 4), Brown 5) u. a. beschrieben worden sind. Ferner sind durch Henneberg 6) einige wichtige neue Arten bekannt geworden. Zwei derselben wurden im Biere aufgefunden, eine schwärmfähige in untergärigem und eine nicht schwärmfähige in obergärigem Biere. Ersteres wurde als "Bacterium oxydans", letzteres als "Bacterium acetosum", Tafel II, Fig. 1, bezeichnet. Keines der beiden wird durch Jod blau gefärbt. Bacterium oxydans oxydiert Alkohol zu Essigsäure am besten zwischen 23 bis 27°. Später sind von Henneberg noch weitere drei Arten beschrieben worden: das "Bacterium acetigenum", aus einer Schnellessigfabrik herstammend und durch Schwärmen ausgezeichnet, "Bacterium industrium", von Lindner aus einer amerikanischen Hefe isoliert, und "Bacterium ascendens", aus Weinessig.

Das Bacterium xylinum von Brown ist durch die

¹) Lindner, Betriebskontrolle 1898, S. 351. — ²) Bot. Zeit. 1889, S. 405. — ³) Wochenschrift für Brauereien 1890, S. 1213. —

⁴⁾ Ann. Past. 1893, S. 213. — 5) Journ. Chem. Soc. 49, 172. — 6) Controllal Past. 2, 222 (1897), 4, 14, 67, 189, 222 (1898)

⁶⁾ Centralbl. Bact. 3, 223 (1897); 4, 14, 67, 138, 933 (1898).

Emmerling, Zersetzung stickstofffr. Substanzen.

Eigenschaft, schleimige bis lederartige Häute zu bilden, ausgezeichnet.

Eine Einteilung der bekannten Essigbakterien ist von Beyerinck¹) versucht worden. Er unterscheidet vier Arten mit verschiedenen Varietäten. Diese vier Arten nennt er "B. aceti Pasteur", "B. rancens", "B. Pasteurianum Hansen", "B. xylinum". Dieser Einteilung schließt sich Hoyer²) in seinen ausführlichen Untersuchungen an. Praktisch wichtig sind B. rancens für das Bier, B. aceti für die Schnellessigfabrikation, für die Weinessigbereitung dient eine Varietät von B. aceti. Zur Unterscheidung der Arten dient nach Hoyer ihre Fähigkeit, ihren Stickstoffbedarf aus Ammoniumsalzen aufzunehmen und den Rohrzucker zu invertieren. Letztere Eigenschaft besitzen B. aceti und B. xylinum, während sie B. rancens und B. Pasteurianum abgeht.

Dagegen haben Henneberg und Rothenbach 3) folgende Gruppen aufgestellt:

- 1. Schnellessigbakterien, B. acetigenum;
- 2. Bierbakterien, B. Zeidleri, B. aceti, B. Pasteurianum, B. Kützingianum, B. acetosum;
- 3. Maischebakterien, B. oxydans, B. industrium;
- 4. Weinessigbakterien, B. xylinum, B. ascendens.

Außer gewöhnlichem Äthylalkohol wird noch eine

¹) Centralbl. Bakt. (II) 4, 209. — ²) Deutsch. Essigindustrie 1899. — ³) Zeitschrift für Spiritusindustrie 180.

ganze Reihe anderer Substanzen von den Essigbakterien oxydiert; auch dieser Umstand kann bisweilen zu ihrer Unterscheidung dienen. Nachdem bereits Brown das Verhalten eines von ihm B. aceti genannten Essigbakteriums, welches aber nicht identisch ist mit dem von Hansen ebenso genannten Mikroben, gegen verschiedene Alkohole und Kohlehydrate studiert hatte, sind von W. Seifert¹) ähnliche Untersuchungen angestellt worden. Nach ihm oxydieren B. Pasteurianum, Kützingianum und B. aceti auch Propylalkohol, normalen und Isobutylalkohol, Äthylenglykol, aber nicht Methylalko-Aus Mannit bildet B. aceti Lävulose, während die beiden anderen Arten den Mannit nicht angreifen. Glukose gibt Glukonsäure, Essigsäure wird, wie bereits Pasteur gefunden, langsam zu Kohlensäure und Wasser verbrannt. Noch ausführlicher beschäftigen sich mit derartigen Oxydationen die Arbeiten Hennebergs. Es werden oxydiert durch:

- B. oxydans: Arabinose, Lävulose, Dextrose, Galaktose, Maltose, Dextrin, Äthylalkohol, Propylalkohol, Erythrit, Mannit, Rohrzucker, Glycerin, Raffinose, Glykol.
- B. acetosum: Dextrose, Galaktose, Äthylalkohol, Propylalkohol.
- B. xylinum: Dextrose, Rohrzucker, Äthyl-, Propylalkohol, Glykol.
- B. acetigenum: Dextrose, Äthyl- und Propylalkohol.

¹⁾ Centralbl. Bakt. (2) 3, 337 (1897).

B. ascendens: Äthylalkohol, Propylalkohol, Gly-kol, nicht Dextrose.

Von allen, außer dem B. oxydans, wird Essigsäure verbrannt.

B. industrium: Äthylalkohol, Propylalkohol, Glykol, Glycerin, Mannit, Arabinose, Galaktose, Dextrose, Lävulose, Rohrzucker, Maltose, Milchzucker, Dextrin, Stärke. Essigsäure wird nicht verbrannt.

Sämtliche Essigbakterien sind sowohl gegen Alkalien, wie gegen unorganische Säuren sehr empfindlich (Cohn¹). Direktes Sonnenlicht schädigt sie sehr, wie Giunti²) nachgewiesen hat; über die schädigende Wirkung der Elektrizität liegen einige Beobachtungen Tolomeis³) vor.

Die technische Darstellung des Essigs geschieht im wesentlichen nach zwei Methoden. In Frankreich, wo man Wein verwendet, ist das bereits seit Jahrhunderten bekannte Verfahren von Orléans üblich, welches Pasteur so ausführlich beschrieben hat, es liefert den Weinessig. Man stellt dort mehrere Reihen von Fässern übereinander, welche im oberen Teile der Vorderseite zwei Löcher besitzen, eines zum Füllen mit Wein und Abziehen des fertigen Essigs, das andere zum Eintritt der Luft. Das Faß wird zunächst zum kleineren Teile mit starkem Essig gefüllt und nach und nach Wein zugegeben, bis das Faß etwa halb voll

¹) Zeitschr. f. physiol. Chem. **14**, 75 (1890). — ²) Sull' azione della luce sulla Fermentazione acetica. — ³) Nach Kochs Jahresber. 1890, S. 139.

ist, wonach ein Teil des Essigs abgezogen wird. Dies Nachfüllen und Abziehen vollzieht sich nun kontinuierlich. Die auf der Oberfläche des Weins sich rasch bildende Haut von Essigbakterien bewirkt hier die Essiggärung.

In Deutschland ist hauptsächlich das sogenannte Schnellessigverfahren eingeführt. Hier lässt man verdünnten Spiritus langsam über eine große Oberfläche laufen, wobei er der Einwirkung der Bakterien aus-Man stellt diese Oberfläche mittels gesetzt wird. lockenförmig gedrehter Buchenholzspäne her, welche in geeigneten Kübeln befindlich und mit Essigbakterien besäet sind, während durch Ventilationsvorrichtungen für beständigen Luftzug gesorgt wird. Mit Vorliebe wählt man die Späne der Rotbuche, wahrscheinlich, weil sich auf ihnen wegen ihrer porösen Beschaffenheit die Essigbakterien am besten ansiedeln können. ist von Wichtigkeit, dass die Späne keine schleimige Beschaffenheit annehmen, was für die Anwesenheit des Bacterium xylinum sprechen würde, welches ein Essigschädling ist. Bezüglich der eigentlichen Fabrikationsmethoden muß auf die ausführlichen technologischen Lehrbücher verwiesen werden.

Eine höchst unangenehme Erscheinung bei der Essigfabrikation ist das Auftreten der Essigaale, sie wirken jedoch lediglich in unangenehmer Weise durch ihr unappetitliches Aussehen, ein Verderben des Essigs wird, wie es scheint, nicht durch sie bedingt.

Außer durch eigentliche Essigbakterien entsteht Essigsäure noch bei zahlreichen anderen Gärungsprozessen in größerer oder geringerer Menge. Durch Fäulnisbakterien wird sie aus zahlreichen Materialien gebildet, sie findet sich daher stets im Darminhalt (Brieger¹). Äpfelsaurer und milchsaurer Kalk liefern bei der Fäulnis Essigsäure (Hirschler²), aus Glukosamin wird sie neben Buttersäure erzeugt (Ledderhose 3). Pneumoniekokken bilden aus Rohrzucker und Traubenzucker stets Essigsäure (Brieger4). Der Bacillus lactis aërogenes verwandelt Milchzucker hauptsächlich in Essigsäure (Baginsky⁵), Emmerling⁶). Wir werden ihr bei den später zu besprechenden Gärungserscheinungen noch oft begegnen. Erckmann⁷) soll der Essigstich des bei der Gärung stichig werdenden Weins durch ein Bakterium hervorgerufen werden, welches Essigsäure direkt aus Zucker bildet.

Oxydationsgärungen, welche durch das Bacterium xylinum erzeugt werden.

Gelegentlich der Darstellung von Sorbose aus Vogelbeersaft (von Sorbus aucuparia) beobachtete G. Bertrand⁸), daß diese Zuckerart nicht im Saft enthalten sei, sondern erst durch Einwirkung niederer Organismen entstehe. Zunächst tritt im Vogelbeersaft eine alkoholische Gärung ein, durch welche die vorhandene Glukose beseitigt wird. Sodann siedeln sich

¹) Zeitschr. f. phys. Chem. 3, 314 (1879). — ²) Ebenda 10. 313 (1886). — ³) Ebenda 4, 151 (1880). — ⁴) Ebenda 8, 310 (1883). — ⁵) Ebenda 12, 442 (1888). — ⁵) Berl. Ber. 33, 2477 (1900). — ⁻) Chem.-Ztg. 22, 673. — ³) Compt. rend. 122, 900.

Kahmhefen und Schimmelpilze an, ohne daß Sorbose gebildet wird. Dies ist erst der Fall, wenn sich auf der Oberfläche bestimmte, sich zu einer zähen Haut vereinigende Spaltpilze zeigen, welche durch die Essigfliege (Drosophila funebris) herbeigetragen werden. Durch diese Pilze wird der Sorbit zu Sorbose oxydiert

 $C_6H_{14}O_6 + O = C_6H_{12}O_6 + H_2O.$

Bertrand hatte die Vermutung ausgesprochen, dass die Sorbosebakterien identisch seien mit dem bereits oben wiederholt erwähnten Brownschen B. xylinum, was durch die Untersuchungen von O. Emmerling¹) bestätigt werden konnte, welcher auch nachwies, dass die zähe Zoogloeamasse dieser Bakterien nicht, wie Brown angegeben, aus Cellulose, sondern aus einer chitinähnlichen Substanz besteht.

Das Sorbosebakterium oder B. xylinum bildet 2 bis 3 μ lange und 0,5 μ dicke Stäbchen, deren Zellmembranen zu einem zähen Schleim verkleben (Tafel II, Fig. 2). Die oxydierende Wirkung des Mikroben beschränkt sich nicht auf den Sorbit, sondern erstreckt sich auf eine Anzahl anderer Substanzen, wie Bertrand und mehrere andere Autoren nachgewiesen haben. Nach Vincent und Delachanal²) entsteht so aus Mannit Lävulose. Bertrand³) fand, daß Glykol⁴), Xylit und Dulcit nicht angegriffen werden, leicht dagegen Glycerin, Erythrit, Arabit, Perseït und Volemit, was mit der sterischen Konfiguration der betreffenden

¹⁾ Berl. Ber. 32, 541 (1899).—2) Compt. rend. 125, 716.—3) Ebenda 126, 762.—4) Siehe dagegen Hennebergs Versuche auf Seite 19.

Körper zusammenhängt. Die oxydierbaren Alkohole zeigen eine übereinstimmende Konfiguration insofern, als wenigstens eine Gruppe CHOH so angeordnet ist, daß dem von den Bakterien anzugreifenden Hydroxyl kein Wasserstoff auf derselben Seite der Kette benachbart ist. Als Beispiele seien angeführt:

Nicht angreifbar Xylit:

angreifbar Arabit:

$$\begin{array}{c|cccc} & \mathrm{OH} & \mathrm{OH} & \mathrm{H} \\ & & & & & \\ \mathrm{CH_2OH} - & \mathrm{C} - & \mathrm{C} - & \mathrm{CH_2OH} \\ & & & & & \\ \mathrm{H} & \mathrm{II} & \mathrm{OH}. \end{array}$$

Aus Glycerin wird bei der Oxydation Dioxyaceton, CH₂ OH — CO — CH₂ OH, gebildet.

Diese auf chemischem Wege unbequem zu erhaltende Substanz entsteht bis etwa 30 Proz. vom Glycerin, wenn man auf einer mit 5 bis 6 Proz. Glycerin versetzten Hefeabkochung das Sorbosebakterium wachsen läßt. Durch tägliche Prüfung mit Fehlingscher Lösung bestimmt man die Zeit der Maximalreduktion, gießt von der Bakterienhaut ab, dampft im Vakuum unter 60° ein und versetzt den Sirup mit 5 Volumen Alkohol und 2 Volumen Äther. Diese alkoholisch-ätherische Lösung wird verdunstet, worauf der Sirup bald anfängt, zu krystalkisieren.

Erythrit und Arabit werden zu Erythrose und Arabinose oxydiert.

Ferner geht Xylose in Xylonsäure über, welche Bertrand¹) als Bromkadmiumdoppelverbindung isoliert hat. Auch Arabinose, Dextrose, Galaktose werden oxydiert und zwar nach der allgemeinen Formel:

Andere Oxydationsgärungen.

Durch den Bacillus oxalaticus wird nach Zopf²) Glukose zu Oxalsäure oxydiert. Die Vergärung von Glukose, Mannit, Galaktose durch den Saccharomyces Hansenii³) zu Oxalsäure, sowie die Oxydation der Glukose durch die Schimmelpilze Citromyces Pfefferianus und glaber zu Citronensäure⁴) gehören nicht hierher. Dagegen ist die Boutroux'sche⁵) Mitteilung anzuführen, daſs ein nicht näher charakterisierter "Mikrococcus oblongus" Glukose zu Glukonsäure, und eine andere Bakterienart letztere zu Oxyglukonsäure oxydiert. Bis jetzt sind diese Mikroben nicht wieder gefunden worden. Endlich gibt Rensch⁶) an, daſs im Wein, dessen Glyceringehalt beständig abnahm, das Glycerin durch einen Spaltpilz von halbmondförmiger Gestalt zu Äthylenglykol und Ameisensäure oxydiert werde.

Die Milchsäuregärung.

Die Eigenschaft der Milch, in ungekochtem Zu-

¹⁾ Compt. rend. 127, 124, 729, 762. — 2) Ref. nach Migula. — 3) Zopf, Ber. d. bot. Ges. 1889, S. 94. — 4) Wehmer, Sitzungsber. d. Berl. Akad. 1893, S. 519. — 5) Ann. Past. 2, 308 (1887). — 6) Pharm. Zeit. 39, 864.

stande, namentlich bei wärmerer Jahreszeit, zu gerinnen, dabei ihren süßen Geschmack zu verlieren und sauer zu werden, ist Jedermann bekannt. Auch künstlich kann die Milch durch Versetzen mit Lab zum Gerinnen gebracht werden, dabei bleibt sie aber süßs. Spontan geronnen, zeigt die Milch einen großen Bakterienreichtum. Über die Natur der bei der Gerinnung entstehenden Säure sind wir zuerst durch Scheele¹) aufgeklärt worden; er hatte die Säure aus saurer Milch gewonnen, man erkannte jedoch bald, daß sie auch durch Gärung aus anderen Körpern entstehen könne. So fand sie Braconnot²) in gegorenem Reis, Gay-Lussac und Pelouze³) in gegorenen Fruchtsäften, Rübensaft u. s. w.

Frémy⁴) erhielt Milchsäure aus zuckerhaltigen Materialien, welche er mit tierischen Membranen in Berührung brachte. Er stellte dann in Gemeinschaft mit Boutron⁵) eine auf Liebigschen Anschauungen basierte Gärungstheorie auf, nach welcher die Eiweißsubstanzen der tierischen Haut als Ferment der Milchsäuregärung wirken sollten. Später sprachen Boutron und Charlard⁶) geradezu den Satz aus, alle organisierten Substanzen könnten als Ferment wirken:

"Toutes les matières organisées d'origine végétale ou animale sont aptes, lorsqu'elles ont été exposées à l'air pendant quelque temps, à transformer les substances neutres en acide lactique."

¹⁾ Gegen das Jahr 1780. — 2) Ann. chim. Phys. 36, 116. — 3) Ebenda 52, 410. — 4) Ann. 31, 188. — 5) Ann. chim. Phys. (3) 2, 257 (1841). — 6) Compt. rend. 12, 728 (1841).

Wenn auch Blondeau¹) bemerkte, dass bei der Milchsäuregärung mikroskopische Wesen aufträten und eine Rolle spielten, so ist seine Annahme, dieselbe käme einer Mycodermaart zu, doch nicht richtig. Bahnbrechend in der Erkenntnis der Ursache der Milchsäuregärung ist, wie bei so vielen ähnlichen Vorgängen, wieder Pasteur²) gewesen. Im Jahre 1857 beschrieb er einen Mikroben, den er aus saurer Milch gewonnen hatte. Es waren Stäbchen, welche, in süße Milch geimpft, rasch Säuerung bewirkten und darin unbegrenzt weiter gezüchtet werden konnten. Der Umstand, dass wir jetzt nicht mit Bestimmtheit wissen, aus welchen der bekannten Milchsäurebakterien die Pasteursche "levûre lactique" bestanden hat, und ob Pasteur überhaupt Reinkulturen besessen, tut dem Werte der Pasteurschen Entdeckung gar keinen Eintrag. Es war mit derselben nachgewiesen, dass Bakterien an der Säuerung der Milch beteiligt sind. gelangen ohne Zweifel rasch nach dem Melken aus der Luft, durch Hände, Geräte u. s. w. in die Milch, denn nach Roberts3) ist die Milch in dem Augenblicke, wo sie das Euter verläfst, keimfrei. Es steht dieser Angabe allerdings die Mitteilung von Boekhout und Ott de Vries4) gegenüber, dass Milch bereits von außen in der Milchdrüse infiziert werde. Sie konnten

¹) Journ. Pharm. chim. 12, 244, 336 (1847). — ²) Ann. chim. Phys. 3 [2], 257. — Compt. rend. 45, 224, 913 (1857); 48, 336. — ³) Philos. Trans. 164 (1874). — ⁴) Centralbl. Bakt. 2, 826 (1901).

selbst bei allen Vorsichtsmaßregeln nie eine sterile Milch erhalten.

Die erste wirkliche Reinkultur von Milchsäurebakterien erhielt Lister¹), der durch seine aseptische Wundbehandlung bekannte englische Arzt, und zwar nach der Methode der Verdünnung des bakterienhaltigen Materials, so daß er zuletzt eine Zelle isolierte und dieselbe sich vermehren ließ. Leider ist auch in diesem Falle nicht mit voller Sicherheit die Natur seiner Bakterienart bekannt, wenn auch mancher Umstand dafür spricht, daß sie identisch mit dem später von Hüppe²) beschriebenen Bacillus acidi lactici ist, welcher besonders von Peters³) und Wolffin⁴) zum Gegenstand der Untersuchung gemacht worden ist.

Es hat sich bald herausgestellt, daß das spontane Sauerwerden der Milch nicht stets durch denselben Pilz verursacht wird. Bereits Hüppe hatte fünf verschiedene Milchsäurebakterien aufgefunden, von denen der eine, der Bacillus acidi lactici (Tafel III, Fig. 1), stets in saurer Milch vorzukommen scheint. Später ist die Anzahl der Milchsäurebakterien sehr viel größer geworden, um ihre Kenntnis haben sich zahlreiche Beobachter, wie Grotenfeld⁵), Focker⁶), Leichmann⁷), Marpmann⁸), Peters⁹) u. a. verdient

¹⁾ On le lactic fermentation. Philos. Trans. 1877/78. —
2) Mitteil. Kais. Gesundheitsamt. 2, 309 (1884). — 3) Bot. Ztg. S. 89. — 4) Arch. Hyg. 21, 3. — 5) Fortschr. d. Mediz. 1889, S. 121. — 6) Zeitschr. Hyg. 9, 41. — 7) Centralbl. Bakt. (2) 1899, S. 344, 387, 440. — 3) Ergänzungsheft d. Centralbl. allgem. Gesundheitspfl. 2, 2. — 9) Berl. klin. Wochenschr. 1889.

gemacht, durch welche auch eine Menge milchsäurebildende Bakterien bekannt geworden sind, welche nicht in Milch vorkommen. Manche derselben aber bilden auch vielerlei Abarten, welche in der Molkereiwirtschaft eine große Rolle spielen.

Außer dem Hüppeschen Bacillus acidi lactici wird von verschiedenen Seiten noch anderen Milchsäurebakterien die Ursache der spontanen Milchsäuerung zugeschrieben, besonders ist dem von Escherich¹) aus normalem Darminhalt von Säuglingen isolierten Bacillus lactis aërogenes eine wichtige Rolle zuerteilt worden. In der Tat findet sich derselbe sehr häufig in saurer Milch, aber durchaus nicht immer, und die Bedeutung, welche ihm besonders Wurtz und Leudet2) zuerkannt haben, scheint ihm nicht zu gebühren. Wenigstens hat Leichmann?) seine Bedeutung für die Milchsäuerung recht unwahrscheinlich gemacht. In 100 Proben Milch fand derselbe stets den Bacillus acidi lactici, aber nur in untergeordnetem Grade den aërogenes. Auch von anderer Seite ist nachgewiesen worden, dass der Bacillus aërogenes kein spezifischer Milchsäurepilz ist. Allerdings wird nach Baginsky's4) Angaben Milchzucker durch ihn bis zu 78 Proz. vergoren, das Produkt ist jedoch vorwiegend Essigsäure, weshalb Baginsky den älteren Namen in Bacterium aceticum abändern wollte; nach Oppenheimer⁵) entstehen nur 15 Proz. Milchsäure; außer

¹) Fortschr. d. Mediz. 1885, S. 16 u. 17. — ²) Arch. de méd. expér. 91. — ³) A. a. O. — ⁴) Zeitschr. physiol. Chem. 12, 434. — ⁵) Centralbl. Bakt. 6, 586.

Essigsäure wird aus Milchzucker nach des Verfassers 1) Versuchen auch Bernsteinsäure gebildet, dagegen liefert Glukose Milchsäure.

Milchproben 14 Bakterienkulturen gewonnen, welche in steriler Milch kräftige Säuerung bewirkten; aber sämtliche Kulturen gehörten einer Art an. Es waren 1 μ lange und 0,5 bis 0,6 μ breite, an den Enden zugespitzte Stäbchen ohne Eigenbewegung, meist zu zweien verbunden, welche Sporen nicht bildeten. Sie leben sowohl aerob wie anaerob, und zwar am besten auf zuckerhaltigem Nährboden bei 28°. Gelatine wird nicht verflüssigt. Die Autoren halten ihren Bacillus für identisch mit dem Hüppeschen, doch gehen darüber die Ansichten auseinander, die Beschreibungen passen auch recht gut auf einen von Leichmann³) beschriebenen Milchsäureerreger.

Es würde zu weit führen, hier alle in Milch gefundenen Milchsäurebakterien auch nur aufzuführen, eine Zusammenstellung der wichtigsten gibt Leich-mann⁴); auf eine Anzahl derselben müssen wir später noch bei Besprechung ihrer Rolle in der Molkerei u. s. w. zurückkommen.

Außer Milchzucker liefern zahlreiche andere Substanzen aus der Reihe der Kohlehydrate, oder anderer Gruppen das Material für die Milchsäuregärung, wie Saccharose, Glukose, Lävulose, Galaktose, Maltose,

¹) O. Emmerling, Berl. Ber. 33, 2477 (1900). — ²) Arch. Hyg. 25, 164. — ³) Milchztg. 23, 524. — ⁴) Centralbl. Bakt. 1896 (2), 777.

Stärke, Dextrin, Raffinose, Trehalose, Melecitose, Mannit, Sorbit, Inosit, Dulcit, Glycerin.

Um sich Milchsäure in größeren Mengen zu bereiten, hat man früher ausschliefslich die Milch als Ferment benutzt; als Material diente meist der Rohrzucker. Man findet auch heute noch, wo man so zahlreiche kräftige Gärungserreger in Reinkultur kennt, Vorschriften in den Lehrbüchern, welche auf den ersten, gänzlich unrationellen Rezepten fußen. Das üblichste derselben rührt von Bentsch 1) her. Danach werden 6 Pfund Rohrzucker und 1/2 Unze Weinsäure in 20 Pfund Wasser gelöst, mit zwei alten Käsen, 8 Pfund saurer Milch und 3 Pfund Kreide versetzt und bei 30 bis 350 der Gärung überlassen. Der Zusatz von Kreide dient zum Neutralisieren der entstehenden Milchsäure, gegen welche die Bakterien sehr empfindlich sind. Kreide hat Lautemann²) Zinkoxyd empfohlen, weil man in diesem Falle gleich das krystallisierende Zinklaktat erhält, doch hat Kassner3) auf das Bedenkliche dieses Ersatzes aufmerksam gemacht, weil Zinksalze in größerer Menge schädlich auf die Mikrobentätigkeit Nach Kafsner löst man 300 Teile Rohrzucker und 1,5 Teile Weinsäure in 1700 Teilen Wasser, lässt einige Tage behufs Inversion des Rohrzuckers bei 60° stehen, fügt 100 Teile alten Käse und die nötige Menge Kreide zu und überläst der Gärung.

Hier ist der Käse die Quelle der Fermenttätigkeit. Diese und ähnliche Rezepte sind deshalb so unrationell,

¹) Ann. 61, 174. — ²) Ann. 113, 242. — ³) Apoth.-Ztg. 12, 325.

weil die Gärung öfters entweder nur eine unvollkommene ist, oder einen ganz anderen Verlauf nimmt.
Bereits Strecker¹) erhielt einmal, als er nach der
Bentschschen Angabe Milchsäure bereiten wollte,
nur sehr wenig der letzteren, dagegen viel Mannit und
Propionsäure. Das Auftreten des ersteren ist auf eine
schleimige Gärung zurückzuführen, für die Entstehung
der Propionsäure fehlt es an einer Erklärung.

Will man Milchsäure bereiten, so empfiehlt sich unter allen Umständen die Verwendung einer jetzt leicht erhältlichen Reinkultur. Wie Verfasser sich überzeugt hat, ist hierzu sehr der in Brennereibetrieben zum Säuern des Hefegutes verwendete Bacillus acidificans longissimus (syn. Bacillus Delbrückii) geeignet. Man versetzt eine etwa 10- bis 15 prozentige Rohrzuckerlösung mit Malzauszug oder Hefenextrakt oder Pepton, fügt die erforderliche Menge Kreide hinzu und impft den betreffenden Mikroben ein. Die Flüssigkeit wird sofort in einen 40° warmen Raum gebracht, worauf in kurzer Zeit ohne wesentliche Nebenerscheinungen die Milchsäuregärung beendet ist; besonders entwickeln sich bei dieser Temperatur und unter diesen Bedingungen etwa in den Materialien enthaltene Buttersäurebakterien nicht. Über die Art der hierbei entstehenden Milchsäure wird später berichtet werden.

Bereits Jacquemin²) hat die Verwendung von Reinkulturen empfohlen, welche er in Malzauszug impft. Die Maltose wird bei 60 bis 65° rasch vergoren.

¹⁾ Ann. 92, 80. — 2) Journ. Pharm. chim. 23, 229 (1891).

Der Vollständigkeit wegen sei mitgeteilt, daß die Société anonyme des manufactures du nord und Eugène Boullanger in Lille sich ein Verfahren haben patentieren lassen (Patent 118 063 vom 26. Februar 1901), wonach Milchsäure durch Einwirkung von Schimmelpilzen auf Stärke oder zuckerhaltige Stoffe erzeugt wird. Die Schimmelpilze sollen sich besonders auf Rumexarten finden.

Man pflegt die Milchsäuregärung, je nachdem man vom Milchzucker oder Traubenzucker ausgeht, in nachstehenden Gleichungen auszudrücken:

 $C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O = 4 C_3H_6O_3$

oder

$$C_6 H_{12} O_6 = 2 C_3 H_6 O_3.$$

In Wirklichkeit ist nun die Ausbeute an Milchsäure nie diesen Verhältnissen entsprechend, indem sich regelmäßig eine mehr oder weniger große Menge anderer Produkte bildet. Als solche treten Alkohole¹), flüchtige Fettsäuren und Gasarten auf. Auch Aceton²) ist gefunden worden. Nachdem bereits von A. Mayer³) festgestellt war, daß unter den günstigsten Verhältnissen aus 100 Teilen Milchzucker nur 83,9 Teile Milchsäure gebildet wurden, ist diese Frage der Nebenprodukte eingehender von E. Kayser⁴) studiert worden, welcher gleichzeitig eine vergleichende Untersuchung verschiedener Milchsäurebakterien angestellt hat. Danach produzieren dieselben (er verwandte drei aus

¹⁾ Leichmann, Centralbl. Bakt. 16, 826 (1894). —
2) Jacksch, Berl. Ber. 19, 781. — 3) Chem. Centralbl. 91 b, 352. — 4) Ann. Past. 8, 779 (1894), und Contribution à l'étude de la fermentation lactique. Thèse. Sceaux 1894.

Butter isolierte, den B. Bischleri, B. aërogenes, B. Freudenreichii, einen aus Roggeninfus, zwei aus Brennereimaische, einen aus Sauerkraut, zwei aus belgischem Biere, und einen Mikroben, welcher die Euterentzündung der Kühe hervorruft) von Gasen nur Kohlensäure, an flüchtigen Säuren Essigsäure und Ameisensäure, Aceton und Alkohol. Die Menge der Essigsäure hängt von dem Nährmedium ab, am höchsten ist sie bei Peptonnahrung. Maltose gibt weit mehr Essigsäure als Milchzucker; übrigens wird ein Teil der gebildeten Säure von den Bakterien wieder verbraucht, doch verhalten sich hierin die verschiedenen Arten verschieden.

Die Menge der gebildeten Milchsäure ist auch von der Art des Gärungserregers abhängig, im übrigen steigt sie bei neutraler Reaktion; bei Luftzutritt entsteht mehr flüchtige Säure als bei Luftabschlufs.

Dass bei jeder Gärung gewisse Nebenprodukte, besonders auch Kohlensäure, entstehen, ist gar nicht auffällig, da naturgemäß ein Teil des Zuckers durch den Atmungsprozes der Bakterien verbrannt wird 1). Es erscheint daher nicht richtig, wenn Gärungsphysiologen die oben aufgestellte Gleichung der Milchsäuregärung beanstanden, weil sie nicht alle Verhältnisse berücksichtige. Wir pflegen auch bei rein chemischen Vorgängen nur die Hauptreaktion durch eine Gleichung auszudrücken, ohne dabei auf alle Nebenvorgänge Rücksicht zu nehmen. Wollte man soweit gehen, so

¹⁾ Adametz, Centralbl. Bakt. 1 (2), 465 (1895). ...

ergäben sich oft geradezu ungeheuerliche Zahlen. Auch die Gleichung der alkoholischen Gärung

$$C_6 H_{12} O_6 = 2 CO_2 + 2 C_2 H_6 O$$

wäre dann nicht ganz exakt, weil daraus die Entstehung von Glycerin, Bernsteinsäure u. s. w. nicht erhellt, und doch wird Niemand ernstlich daran denken, dieselbe für falsch zu erklären.

Ganz wesentlich hängt der Verlauf einer Milchsäuregärung von einer ganzen Reihe von Faktoren ab, nicht nur von der Art der Bakterien, ihrer Virulenz und den Ernährungsbedingungen, sondern von Temperatur, Luftzutritt und der An- oder Abwesenheit bestimmter Substanzen.

Dass die Milchsäuregärung hauptsächlich, aber nicht immer, ein aerobiotischer Vorgang ist, haben A. Mayer¹) und Richet²) bewiesen. Von letzterem³) ist besonders auch auf die Einwirkung gewisser Metallsalze hingewiesen worden. Während ein Zusatz von 0,5 mg Kupfersulfat und Quecksilberchlorid pro Liter fördernd wirken (gewissermaßen als Stimulantien), üben bereits 2,5 mg einen schädlichen Einfluß aus. Spätere Untersuchungen Richets und Chassevants⁴) zeigen ebenso, daß die Mengen gewisser Salze außerordentlich klein zu sein brauchen, um hindernden Einfluß zu zeigen. Die Verfasser unterscheiden zwischen einer "dose antigénétique", d. h. der Menge, welche die Vermehrung der Bakterien hemmt, und einer "dose antibiotique", d. h. der Menge, welche dieselben ab-

¹⁾ Gärungschemie 1895, S. 191. — 2) Compt. rend. 88, 14. — 3) Ebenda, 86, 550; 114, 1494. 4) Ebenda, 117, 673.

tötet. In folgender Aufstellung sind die Mengen in Molekülen pro Liter ausgedrückt.

	Dose anti- génétique	Dose anti- biotique		Dose anti- génétique	Dose anti- biotique
$Mg Cl_2$ $Li Cl$ $Ca Cl_2$ $Sr Cl_2$ $Ba Cl_2$ $Al Cl_3$ $Mn Cl_2$ $Fe Cl_3$ $Pb (N O_3)_2$	0,5 0,25 0,15 0,125 0,125 0,026 0,0064 0,004 0,0036	1,5 0,5 0,4 0,25 0,25 0,037 0,0085 0,005 0,0061	$\operatorname{Zn}\operatorname{Cl}_2$ $\operatorname{Cu}\operatorname{Cl}_2$ $\operatorname{Cd}\operatorname{Cl}_2$ $\operatorname{Pt}\operatorname{Cl}_4$ $\operatorname{Hg}\operatorname{Cl}_2$ $\operatorname{Ni}\operatorname{Cl}_2$ $\operatorname{Au}\operatorname{Cl}_3$ $\operatorname{Co}\operatorname{Cl}_2$	0,0025 0,0015 0,00085 0,00025 0,000185 0,000125 0,00008 0,000065	0,0035 0,0015 0,0021 0,00075 0,000185 0,0002 0,000165 0,000065

Von hervorragendem Interesse für Fragen der Praxis sind die Untersuchungen Effronts¹) geworden, welche die Wirkung der Fluorwasserstoffsäure und deren Salze betreffen. In Maischen wird danach bereits durch 10 mg Flussäure pro Liter die Entwickelung der Milchsäurebakterien verhindert. Nach Herzfeld und Paetow wurde eine Rohrzuckerlösung, welche mit 0,005 Proz. Fluorammonium oder Fluornatrium oder mit 0,01 Proz. Flussäure versetzt war, dadurch längere Zeit vor der Inversion durch Milchsäurebakterien geschützt; dagegen hatte die erwähnte Gabe Fluornatrium nicht vor der Ansiedelung von Schimmelpilzen nach 22 Tagen bewahrt.

¹⁾ Bull. soc. chim. 4, 337 (1890). Vergleiche dazu auch Herzfeld und Paetow, Zeitschr. f. Zuckerind. 41, 501, 678. Soxhlet, Ebenda 41, 502; Arthus und Huber, Compt. rend. 115, 839.

Die schädliche Wirkung der Zinksalze ist bereits oben bei der Darstellungsmethode der Milchsäure erwähnt worden. Beyerinck¹) hat von derselben eine praktische Verwendung zur Trennung von Milchsäureund Essigsäurebakterien gemacht. Da beide aus Glukose Säure bilden, so lösen ihre Kolonien, welche auf mit Kreide versetztem Nährboden wachsen, in ihrer Umgebung die letztere auf; ersetzt man nun die Kreide durch Zinkkarbonat, so wachsen nur die Essigsäurebakterien und bilden durchscheinende Flecken.

Sehr empfindlich sind die Milchsäurebakterien gegen freie Säure, besonders Mineralsäuren. Ewald²) hat nachgewiesen, daß die Gegenwart von Salzsäure im Magensaft die Milchsäurebildung stark herabsetzt; bei Gegenwart von 0,15 Proz. HCl entsteht nach Strauß und Bialacour³) überhaupt keine Milchsäure mehr, und wie Hirschfeld⁴) angibt, hört die Milchsäurebildung im Magen bereits bei Gegenwart von 0,07 bis 0,08 Proz. Salzsäure auf, dagegen sind erst 0.2 bis 0,25 Proz. Phosphorsäure schädlich. Da der Magensaft in normalem Zustande etwa 0,2 Proz. Salzsäure enthält und trotzdem Milchsäuregärung eintritt, so muß nach Hirschfelds Ansicht ein Teil der freien Salzsäure durch die alkalische Schleimhaut gebunden werden.

Der Einfluss der Schwefelsäure ist von Hayduck 5) untersucht worden. 0,03 Proz. dieser Säure verlang-

¹) Centralbl. Bakt. 9, 24, 782. — ²) Berl. Klin. Wochenschr. 1886, S. 48. — ³) Ztschr. Klin. Med. 28, 5 u. 6. — ⁴) Pflüg. Arch. 47, 510 (1890). — ⁵) Chem. Centralbl. 1888, S. 120; 1889, S. 20; 1892, S. 236 und Wochenschr. f. Brauereien 1892, S. 617.

samen die Milchsäuregärung, welche bei 0,04 Proz. ganz aufhört. Bei dieser Gelegenheit ist von Hayduck auch der Einfluß von Hopfen, was Wert für Fragen der Brauerei hat, geprüft worden. Zwei im Hopfen enthaltene Weichharze hindern sehr energisch die Milchsäuregärung, während sie die Essigsäurebakterien nicht schädigen.

Die Untersuchungen Hayducks¹) beziehen sich auch auf das Verhalten der Milchsäurebakterien gegen ihr eigenes Produkt, die Milchsäure, gegen welches sie nicht minder empfindlich sind. Bei einem Gehalt der Brennereimaische von 0,1 Proz. Säure tritt bereits eine Verzögerung der Milchsäuregärung ein und hört bei 0,15 Proz. gänzlich auf. Nur in dem Falle, daß sehr zahlreiche Bakterien vorhanden sind, wird wesentlich mehr Säure und zwar bis 1,5 Proz. vertragen.

Es kann auffallend erscheinen, das in saurer Milch der Gehalt an Milchsäure ein verhältnismäsig großer sein kann, ohne das eine Schädigung der Bakterien eintritt, wahrscheinlich wird hier ein Teil der Milchsäure durch Phosphate oder wohl auch durch das Kaseïn gebunden und unschädlich gemacht. 100 Teile Kaseïn sollen nach Timpe²) 8,415 Teile Milchsäure binden; jedenfalls verhalten sich die verschiedenen Bakterienarten auch sehr verschieden.

Wenn bisher von Milchsäure die Rede war, so geschah dies ohne Berücksichtigung der Tatsache, daß nicht eine Form derselben bekannt ist, sondern

¹) Chem. Centralbl. 1887, S. 1042. — ²) Arch. Hyg. 18, 1 (1893).

daß man zwei Hauptformen unterscheidet, von denen die eine wieder in zwei Varianten zerfällt. Je nach der Stellung des Hydroxyls zu der Carboxylgruppe heißen die beiden Milchsäuren α -Oxypropionsäure $CH_3-CH(OH)-COOH$ und β -Oxypropionsäure CH_2OH-CH_2-COOH . Was die letztere Form betrifft, so ist man ihr bislang bei der Gärung noch nicht begegnet. Allerdings liegt eine einzige Angabe Hilgers 1) vor, daß sie bei der Vergärung von Inosit mittels faulen Käses entstanden sei; ihre Identität wurde durch Überführung durch Oxydation in Malonsäure $COOH-CH_2-COOH$ festgestellt.

Dagegen erhielt Vohl²) bei Wiederholung dieses Versuches lediglich die α-Säure. Durch Gärung entsteht immer nur die α-Oxypropionsäure, welche daher auch meist Gärungsmilchsäure genannt wird. Dieselbe zeigt sich in den meisten Fällen optisch inaktiv; öfters jedoch erweist sie sich nicht indifferent gegen das polarisierte Licht, und da die Gärungsmilchsäure ein asymetrisches Kohlenstoffatom besitzt, so tritt sie in zwei stereoisomeren Formen auf, von denen die eine rechts, die andere links dreht. Die racemische Form dieser beiden Modifikationen stellt die inaktive Milchsäure vor. Im folgenden soll die rechts drehende Milchsäure mit r, die Linksform mit l und die inaktive mit i bezeichnet werden. Alle drei Formen hat man bei der Gärung beobachtet, wenn auch, wie erwähnt,

¹) Ann. Chem. Pharm. 160, 336 (1871). — ²) Maly's Jahresber. 1876, S. 274.

meist die i-Säure auftritt. In vielen Fällen sprechen die Autoren nur von Milchsäure im allgemeinen.

Von den optisch aktiven Milchsäuren ist die r-Form die bei weitem häufigere, und die Beobachtung, daß auch die 1-Form auftritt, ist eine verhältnismäßig junge. Zuerst erhielt sie Schardinger¹) durch Gärung von Rohrzucker mittels eines Pilzes, den er aus einem Brunnenwasser isoliert hatte. Derselbe zeigt einige Ahnlichkeit mit den Hüppeschen Milchsäurebacillen.

Bei der Vergärung von Rohrzucker entsteht neben Linksmilchsäure noch Kohlensäure und ein brennbares Gas. Schardinger hat diesen Gärungserreger "Bacillus laevolacticus" genannt.

Auf die Anwesenheit einer rechtsdrehenden Milchsäure neben inaktiver in einem aus Milchzucker, Rohrzucker, Traubenzucker oder Dextrin mittels Schweinemagenhaut erhaltenen Gärungsgemisch ist zwar schon von Maly²) aufmerksam gemacht worden, aber einen entsprechenden Gärungserreger fanden zuerst Nencki und Sieber³) in dem Micrococcus acidi paralactici, welchen sie aus einer unreinen Rauschbrandbacillenkultur zufällig isoliert hatten.

Diese zunächst vereinzelt dastehenden Befunde sind mit der Zeit durch zahlreiche ähnliche Beobachtungen vermehrt worden. Sowohl die r- wie die l-Milchsäure hat man aus Milchsäuregärungen isolieren können.

¹) Monatsh. Chem. **11**, 545 (1890). — ²) Berl. Ber. **7**, 1567. — ³) Monatsh. Chem. **10**, 532.

Welche Art der Säure bei einer Gärung entsteht, hängt zunächst im wesentlichen von der Art des Gärungserregers ab, in manchen Fällen muß man auch mit der Möglichkeit rechnen, daß zunächst die racemische Form gebildet wird, deren einer aktiver Bestandteil von Seiten der Bakterien wieder einer weiteren Veränderung unterliegt, so daß der andere übrig bleibt. Wenigstens haben Frankland und Mac Gregor¹) solche Beobachtungen mitgeteilt.

Indes mehren sich doch die Anzeichen, welche dafür sprechen, daß nicht nur eine ganze Reihe von
Faktoren hier mitsprechen, sondern daß auch derselbe
Pilz unter Umständen verschiedene Formen der Milchsäure produzieren kann. Nenckis²) Ansicht, daß ein
und derselbe Gärungserreger aus einem bestimmten
Material stets dasselbe Produkt liefere, ist damit unhaltbar geworden; gerade das Bacterium coli, welches
Nencki als Beweis herangezogen hatte, verhält sich,
wie wir gleich sehen werden, ganz verschieden.

Recht interessante Beobachtungen hat nach dieser Richtung hin Kayser³) angestellt. Nach ihm hängt die Natur der gebildeten Milchsäure von dem Nährsubstrat so gut wie von dem Gärungserreger ab. Ein und derselbe Bacillus aus Brennereimaische erzeugte aus Glukose 1-Säure, aus Maltose die Rechts- und aus Milchzucker die inaktive Form. Dieselbe Bakterienart kann verschiedene Milchsäuren bilden, und manche erzeugen aus verschiedenen Zuckern dieselbe Modifikation.

 $^{^{1}}$) Journ. chem. Soc. 63, 1028 (1893). — 2) Centralbl. Bakt. 9, '304. — 3) A. a. O.

Im Anschluß hieran bemerken Günther und Thierfelder¹), daß die in spontan geronnener Milch vorhandene Säure nicht immer die inaktive Milchsäure sei, man finde häufig auch die Rechtsform.

Noch instruktiver sind die Versuche Pérés²), welche den Einfluss der Stickstoffquelle dartun. Entgegen den Beobachtungen von Bischler und Blachstein³), dass das Bacterium coli aus Glukose stets die Rechtsmilchsäure bilde, fand er, dass bei Peptonnahrung unter diesen Verhältnissen eine andere Form als bei Ammoniaknahrung entsteht. Temperatur und einige andere Faktoren wurden noch berücksichtigt.

Bei Verwendung von 10 g des Kohlehydrats, 3 g Pepton, 6 g Calciumkarbonat in 200 ccm Wasser entstand bei 38° aus:

Dextrose ein Gemenge von i- und 1-Säure. Mannose, Galaktose, Invertzucker i-Säure. Arabinose 1-Säure.

Rohrzucker r-Säure.

Laktose, Mannit, Dulcit, Glycerin l-Säure.

Ein Zusatz von 1 pro Tausend Phenol hindert die Gärung nicht bei Pepton-, wohl aber bei Ammoniaknahrung, ein Herabsetzen der Temperatur auf 25° hat zur Folge, daß aus Dextrose mehr inaktive Säure gebildet wird, und wird die Peptonmenge auf 0,15 Proz. reduziert, so entsteht nur l-Säure.

¹⁾ Hyg. Rundsch. 1894, S. 405. — 2) Ann. Past. 12, 63 bis 72. — 3) Arch. des sciences biol. Instit. imp. St. Petersbourg 1, 1 u. 2.

Wählt man statt des Peptons 1 Proz. Ammonsulfat und 1 Proz. Ammonphosphat, so liefert die Mannose bei 38° statt der inaktiven die 1-Milchsäure, bei Zusatz von 5 pro Tausend Phenol aber Rechtssäure. Erniedrigt man die Temperatur auf 25°, so bildet sich die r- und i-Form.

Péré hat mit zwei Kolibakterien verschiedener Provenienz gearbeitet, das eine stammte aus dem Darm eines Erwachsenen, das andere aus dem eines Säuglings her. Beide verhielten sich etwas verschieden. Es bleibt jedoch immer die Frage bestehen, ob hier zwei Arten vorliegen, welche beide unter dem Namen Bacterium coli zu vereinigen sind. Gerade mit diesem Namen wird vielfach sehr großer Mißbrauch getrieben, man sollte Bacterium coli nur die Art nennen, welcher ganz bestimmte morphologische und biologische Eigenschaften zukommen. Die vielfach aufgeführten Varietäten, welche oft ganz andere Eigenschaften zeigen, sind eben nicht das Bacterium coli.

In neuerer Zeit hat sich besonders A. Harden¹) mit den Gärungsprodukten der Kohlehydrate mittels des Bacterium coli beschäftigt, seine Resultate bestätigen zum Teil die Péréschen Angaben, teilweise weichen sie aber von denselben ab. Aus Glukose entsteht danach hauptsächlich die l-Milchsäure neben 5 bis 25 Proz. der inaktiven Form; wie Glukose verhalten sich auch Fruktose, Arabinose und Galaktose. Dagegen liefert Mannit nur Linkssäure. Dabei wird

¹⁾ Chem. Soc., Mai 1901.

jedoch stets weniger als die Hälfte des Zuckers in Milchsäure übergeführt. Als Nebenprodukte entstehen Gasarten, Alkohol, Bernsteinsäure, Essigsäure, Ameisensäure. Bei der Glukose sind die Mengen der Produkte ziemlich genau durch die Gleichung:

ausdrückbar.

Die größte Menge Alkohol entsteht aus Mannit.

Die Hardenschen Arbeiten bringen zum erstenmal theoretische Spekulationen über die Abhängigkeit der Gärungsprodukte von der chemischen Konstitution des Gärungssubstrats. Die Eigenschaft, Alkohol zu erzeugen, schreibt Harden der Gruppe

$$CH_2OH-CHOH$$

zu. Dieselbe 'ist im Traubenzucker

$$\mathrm{C}\,\mathrm{H}_2\,\mathrm{O}\,\mathrm{H}_4^2(\mathrm{C}\,\mathrm{H}\,\mathrm{O}\,\mathrm{H})_4$$
— $\mathrm{C}\,\mathrm{H}\,\mathrm{O}$

nur einmal, im Mannit

$$CH_2OH$$
— $(CHOH)_4$ — CH_2OH

aber zweimal enthalten, daher liefert letzterer auch mehr Alkohol. Glycerin endlich

$$\mathrm{CH_2}\,\mathrm{O}\,\mathrm{H}\mathrm{--CH}\,\mathrm{(O\,H)}\mathrm{--CH_2}\,\mathrm{O}\,\mathrm{H}$$

geht glatt in Alkohol und Ameisensäure über.

Den Mechanismus der Vergärung des Traubenzuckers durch Bacterium coli denkt sich Harden folgendermaßen: Zwei Moleküle werden nach dem Schema gespalten:

bei Mannit aber gestaltet sich der Vorgang so:

Beim Übergang der mittleren CHOH-Gruppen in Milchsäure bleibt die vorhandene Asymmetrie bestehen, und es entstehen aktive Milchsäuren, die Form derselben aber hängt lediglich von der Konfiguration des protoplasmatischen Enzyms des Gärungserregers ab. Hier sind also die Fischerschen Ansichten über die spezifischen Enzymwirkungen auf die Milchsäurebildner übertragen. Ob die Hardenschen Ansichten sich als durchaus stichhaltig erweisen werden, bleibt abzuwarten, jedenfalls sind zahlreiche Fälle bekannt, in denen ein und derselbe Pilz je nach den Bedingungen bald so, bald anders wirkt. Dagegen ist es nicht auffallend, daß Abweichungen im chemischen Aufbau des Mole-

küls Veranlassung zur Entstehung anderer Gärungsprodukte geben. So zeigte Tate¹), daß bei der Vergärung von Dextrose durch einen auf Birnen gefundenen Mikroben aus 9 Molekülen 2 Moleküle Alkohol, 1 Molekül Bernsteinsäure und 7 bis 8 Moleküle 1-Milchsäure entstehen, während die isomere Rhamnose (eine Methylpentose) unter denselben Bedingungen 5 Moleküle Essigsäure und 4 Moleküle i-Milchsäure bildet. Daß die Angaben über die Natur der in geronnener Milch vorkommenden Säure sich vielfach widersprechen, ist nicht nur auf die äußeren Bedingungen der Gerinnung, sondern zum großen Teil gewiß auf die verschiedenen Milchsäurepilze zurückzuführen, worauf bereits hingewiesen worden ist.

Nach Günther und Thierfelder²) ist in spontan geronnener Milch ein Gemisch von inaktiver und r-Milchsäure. Kozai³) fand bald die r-, bald die i-Form, bald ein Gemisch beider; es scheint, als ob die Temperatur dabei einen wesentlichen und bestimmenden Einfluß ausübt, denn bei gewöhnlicher Temperatur soll vorwiegend Rechts-, bei Bruttemperatur inaktive Säure entstehen. Leichmann⁴) dagegen fand bei höherer Temperatur die Linksform. Es geht hieraus mit Gewißheit hervor, daß verschiedene Pilze die Milchsäuregärung bewirkt haben.

In dem Bacterium coli haben wir bereits einen Pilz kennen gelernt, welcher zwar aus verschiedenen Kohlehydraten Milchsäure erzeugen kann, welcher je-

¹) Journ. Amer. Soc. 63, 1263. — ²) A. a. O. — ³) Zeitschr. Hyg. 31, 2, 1899. — ⁴) A. a. O.

doch nicht zu den spezifischen Milchsäureerregern zu rechnen ist, da vielfach die Nebenprodukte die Milchsäure quantitativ stark überragen. Bakterienarten, welche in größerer oder kleinerer Menge Milchsäure neben anderen Produkten zu erzeugen vermögen, sind in großer Anzahl bekannt, und wenn es auch nicht möglich ist, dieselben sämtlich hier namentlich aufzuführen, so sollen doch im folgenden die wichtigsten erwähnt werden, besonders diejenigen, denen auch in anderer Beziehung eine gewisse Wichtigkeit zukommt. Sie rekrutieren sich aus allen Formen der Bakterien, Bacillen, Kokken, Spirillen, aus saprophyten und pathogenen Arten.

Bei Vibrionen hat Gosio¹) die Fähigkeit, Milchsäure zu bilden, nachgewiesen. Acht untersuchte Arten erzeugten in Glukosebouillon Linksmilchsäure neben Essig-, Butter- und Isovaleriansäure, Alkohol, Aldehyd und Aceton, und zwar: der Vibrio Dunbar, Vibrio dannubicus, Vibrio Wernicke I, II, III, Vibrio Koch, Vibrio Massauah und Vibrio Calcutta. Die Menge der Milchsäure war proportional der Virulenz der Vibrionen.

Nach Kuprianow²) erzeugen der Vibrio berolinensis, Vibrio Bonhof I, Vibrio aquatilis inaktive Säure, der Vibrio Bonhof II, Koch, Finkler-Prior, Metschnikow, Weibel Linkssäure, der Vibrio Denecke aber Rechtsmilchsäure. Im Gegensatz zu den übereinstimmenden Resultaten Gosios und Kuprianows stehen die

¹) Arch. Hyg. 21, 114; 22, 1. - ²) Ebenda 19, 291 (1893).

Angaben Rontalers¹) bezüglich des Choleravibrionen und des Vibrio Massauah, welche in Zuckerlösungen inaktive Milchsäure bilden sollen. Daß der Vibrio cholerae asiaticae überhaupt Milchsäure bildet, ist entgegen vielfachen früheren Zweifeln überzeugend von Feran²) und de Haan und Huysse³) nachgewiesen worden.

Die Friedländerschen Pneumoniekokken geben Veranlassung zur Erzeugung von Milchsäure aus den verschiedensten Kohlehydraten und Alkoholen. Zuerst hatte Brieger4) in Traubenzuckerlösungen, welche mit Kreide versetzt waren, durch diese Kokken nur die Entstehung reichlicher Mengen Kohlensäure, daneben die Bildung von Essigsäure und Ameisensäure beob-Eingehendere Untersuchungen liegen von Frankland, Stanley und Frew⁵) vor. Sie fanden neben diesen Substanzen noch Alkohol und Bernsteinsäure. Aus 3 g Glukose wurden 150,5 ccm Gas gewonnen, welches aus 51,14 Proz. CO₂, 0,07 Proz. O, 47,41 Proz. H und 1,38 Proz. N bestand. Mannit lieferte, in derselben Menge vergoren, 209,6 ccm Gas, dessen Zusammensetzung aber, wie auch bei Glukose, mit der Länge der Gärung wechselt.

Endlich hat Grimbert⁶) nachgewiesen, daß die Pneumoniekokken außer den obigen Produkten nicht unerhebliche Mengen Milchsäure bilden. Aus je 100 Tln.

¹) Arch. Hyg. 22, 301. — ²) Centralbl. Bakt. 12, 630. —

³⁾ Ebenda 15. 268. — 4) Zeitschr. physiol. Chem. 8, 310. —

⁵) Journ. chem. Soc. 59, 253. — ⁶) Ann. Pasteur 9, 840.

nachstehender Substanzen erhielt er folgende Quantitäten Milchsäure, Essigsäure, Alkohol u. s. w.

Aus 100 Teilen	Alkohol	Essig- säure	l-Milchsäure	Bernstein- säure
Glukose	Spur	11,06	58,49	
Galaktose	7,66	16,60	53,33	O
Arabinose	0	36,13	49,93	0
Glycerin	10,00	11,82	27,32	0
Mannit	11,4	10,60	36,63	0
Dulcit	29,33	9,46	0	21,63
Saccharose	Spur	2 9,53	34,6 + B	ernsteinsäure
Laktose	13 bis 16	21 bis 30	0	23 bis 27
Maltose	Spur	35,53	nicht best.	nicht best.
Dextrin	,,	10,13	0	13,96
	,,		1	·

Nach Lübbert¹) erzeugt der Staphylococcus pyogenes aureus aus Zucker Milchsäure, Buttersäure und Alkohol; Hugounenq und Doyon²) geben an, daß bei aerober Vergärung Alkohol und i-Säure, bei anaerober außerdem etwas r-Säure entstehe.

Milchsäure bildet ferner der Diplococcus lanceolatus³) aus Glukose neben anderen organischen Säuren und Kohlensäure, der Streptococcus sporadiae aus Glukose, Milchzucker und Glycerin (Bischler und Dzierzgowski⁴), der Streptococcus der Rindermastitis (Nencki⁵), r-Milchsäure aus Milchzucker.

Über die Eigenschaft des Bacterium coli, Milchsäure zu bilden, ist bereits wiederholt berichtet worden.

¹⁾ Spaltpilzuntersuchungen. — ²⁾ Arch. Phys. 30, 386 (1899). — ³⁾ Flügge, Mikroorganismen. — ⁴⁾ Milchztg. 21. — ⁵⁾ Landwirtsch. Jahrb. f. d. Schweiz 5.

 $[\]mathbf{E} \ \mathbf{m} \ \mathbf{m} \ \mathbf{e} \ \mathbf{r} \ \mathbf{l} \ \mathbf{i} \ \mathbf{n} \ \mathbf{g}$, $\mathbf{Z} \mathbf{e} \mathbf{r} \mathbf{s} \mathbf{e} \mathbf{t} \mathbf{z} \mathbf{u} \mathbf{n} \mathbf{g}$ stickstofffr. Substanzen.

In Milchzuckerlösungen entsteht nach Brieger¹) bei Zusatz von Pepton Essigsäure, Ameisensäure, Milchsäure. Das Verhältnis der Säuren zueinander ist 30 Proz. Milchsäure auf 70 Proz. andere Säuren. Günstiger gestaltet sich das Verhältnis der Milchsäure nach Oppenheimer²) bei Luftabschlufs.

Wahrscheinlich identisch mit Bacterium coli ist ein von Gaertner³) aus einer unreinen Staphylokokkenkultur isolierter Bacillus, der sich durch starkes Gärungsvermögen auszeichnet, wofür die Untersuchungen von Klein⁴) und Henke⁵) sprechen.

Das Gärungsvermögen und die Natur der gebildeten Säure ist vielfach zur Unterscheidung des Bacterium coli von dem ihm morphologisch so ähnlichen Erreger des Typhus benutzt worden, wie denn gerade über die Differentialdiagnose dieser beiden Mikroben eine große Litteratur erschienen ist. Blachstein 6) hat auf die Eigenschaft des Bacterium coli, aus Glukose r-Milchsäure zu bilden, aufmerksam gemacht, während der Bacillus typhi l-Säure erzeugt. Proskauer und Capaldi7) benutzen zur Unterscheidung das stärkere Säuerungsvermögen des Bacterium coli. Von ihm wird eine Lösung von Traubenzucker, Lävulose, Milchzucker, Mannose, welche 2 Tausendstel Asparagin, 2 Tausendstel Magnesiumsulfat, 5 Tausendstel Zitronensäure, 2 Tausendstel Kaliumphosphat, 0,2 Tausendstel Calciumchlorid ent-

¹) Zeitschr. f. physiol. Chem. **13**, 352. — ²) Centralbl. f. Bakt. 6, 586. — ³) Ebenda **15**, 1. — ⁴) Ebenda **15**, 276. — ⁵) Ebenda **16**, 481. — ⁶) Ebenda **16**, 862. — ⁷) Zeitschr. f. Hyg. **23**, 452.

hält und mit Natronlauge schwach alkalisch gemacht ist, gesäuert, während der Typhusbacillus keine Säuerung bewirkt. In den meisten Fällen und mit Vorteil wird die von Th. Smith¹) vorgeschlagene Methode angewendet. Wenn zweiprozentige Glukosebouillon mit Typhusbacillen geimpft wird, so bewirken sie bei 37° Säuerung, ohne daß Gas auftritt; das Bacterium coli bildet unter gleichen Verhältnissen nicht nur Säure, sondern auch reichlich Gas. Letzteres entsteht aus der zuerst gebildeten Ameisensäure (Harden):

$$CO_2H_2 = CO_2 + H_2$$
.

Zum schnellen Nachweis des Bacterium coli schlägt v. Freudenreich²) eine fünfprozentige Milchzuckerlösung vor, welche bei 37° intensiv vergoren wird. Der Typhusbacillus vergärt Milchzucker nicht.

Der Diphtheriebacillus erzeugt aus Glukose Milchsäure neben Ameisensäure und Bernsteinsäure (Dzierzgowski³). Milchzucker wird nach Kerry und Fränkel⁴) durch den Bacillus oedematis maligni langsam zu Essigsäure und Milchsäure, Stärke zu Alkohol, Ameisensäure und Milchsäure vergoren. Es liefern ferner Milchsäure: der Bacillus strumitis aus Glukose neben Bernsteinsäure (Kunz⁵); der Bacillus butylicus aus Mannit, Glycerin und Invertzucker (Fitz⁶). Von 17 aus der Mundhöhle und aus Faeces stammenden Bakterienarten bildeten nach Vignal³) 9 aus Milchzucker Milchsäure.

¹⁾ Centralbl. f. Bakt. 7, 1890; 16, 504. — 2) Ebenda 18, 102. — 3) Chem. Centralbl. 1892, II, S. 928. — 4) Monatsh. f. Chem. 12, 380. — 5) Ebenda 9, 363. — 6) Berl. Ber. 1882, S. 878. — 7) C. R. 105, 311.

Der Bacillus boocopricus gibt in Glukose Veranlassung zur Bildung von r-Milchsäure, aus Milchzucker bildet sich daneben noch Bernsteinsäure (Emmerling¹). Ein nicht näher charakterisiertes Ferment erzeugte aus Sorbinose Milchsäure (Berthelot²). 1-Säure wird nach Gosio und Biginelli³) aus Glukose durch die Bacillen der Bubonenpest erzeugt.

Als Milchsäurebildner sind ferner noch zu erwähnen: Der Bacillus vaginae aus Glukose (Döder-lein, nach Flügge Mikroorg.); der Bacillus caucasicus (Beyerinck⁴), der Bacillus anthracis symptomatici (Nencki und Sieber⁵), der Bacillus mycoides aus Glukose (Emmerling⁶); der Bacillus orthobutylicus aus Arabinose (Grimbert⁷). Eine Angabe van de Veldes⁸), daß der Bacillus subtilis aus Glukose Milchsäure bilde, ist von E. Buchner⁹) als irrtümlich nachgewiesen worden; der Bacillus subtilis ist überhaupt kein Gärungserreger, wie bei Besprechung der Buttersäuregärung nochmals nachgewiesen werden soll.

Es mag an dieser Stelle kurz die Methode angeführt werden, aus Gärungsgemischen die Milchsäure zu gewinnen und sie näher zu charakterisieren. Durch Destillation eventuell nach Ansäuern mit Salzsäure werden flüchtige Säuren, Alkohole u. s. w. entfernt, der

¹) Berl. Ber. 29, 2727. — ²) Ann. chim. 3, 50, 350. — ³) Sul ricambio del B. della peste bubbonica in terreno glucosato. Riv. d'Igiene e San. publ. 9, 2 (1898). — ⁴) Centralbl. f. Bakt. 1892, S. 446. — ⁵) Monatsh. 10, 532. — ⁶) Berl. Ber. 1897, S. 1869. — ⁷) Chem. Ztg. 17, 169. — ³) Zeitschr. f. physiol. Chem. 8, 367. — ⁶) Ebenda 9, 398.

Rückstand wird auf dem Wasserbad zum Sirup verdampft und wiederholt mit reichlich Äther ausgezogen. Die nach Verjagen des Äthers hinterbleibende Flüssigkeit wird in Wasser gelöst und mit Zinkoxyd oder Zinkkarbonat bis zur Sättigung gekocht, mit Tierkohle entfärbt, filtriert und zur Kristallisation verdampft. Zunächst scheidet sich das Zinksalz der inaktiven Milchsäure aus, die Salze der aktiven Säuren sind weit löslicher. Das inaktive Zinklaktat entspricht der Zusammensetzung $(C_3 H_5 O_3)_2 Zn + 3 H_2 O$ und enthält 27,27 Proz. ZnO und 18,18 Proz. H₂O. Die Zinksalze der aktiven Säuren sind nach der Formel $(C_3 H_5 O_3)_2 Zn + 2 H_2 O$ zusammengesetzt, enthalten also 29,0 Proz. ZnO und 12,9 Proz. H₂O. Das Drehungsvermögen der aktiven Säuren ist nicht sehr groß. $(\alpha) D = 3,5^{\circ}$.

Nicht zu übersehen ist, daß die Zinksalze umgekehrt drehen wie die entsprechenden Säuren.

Die nachstehenden Tabellen werden die Übersicht über die bekannten milchsäurebildenden Bakterien erleichtern. Es werden vergoren durch:

1. Milch.

	Form d.	Neben-	
Name der Bakterien	Milch- säure	produkte	Autor
Micrococcus lactis acidi (thermophil)	R		Leichmann
Streptococc. acidi lactici	\mathbf{R}		Grotenfelt
" a u. b des Kefirs	3	_	v. Freuden- reich
" des Mazuns	I		Emmerling

Name der Bakterien	Form d. Milch- säure	Neben- produkte	Autor			
Staphylococcus pyogenes aur	?	{ Alkohol, Buttersäure }	Lübbert			
Milchsäurebac. Kiel I, II, III	?		Weigmann			
Milchsäurebac. Hagenberg	?		77			
Bacterium lactis acidi .	$\left\{\begin{array}{c} \text{R b.nied.} \\ \text{Temp.} \\ \text{L bei} \\ 44 \text{ bis } 50^{\circ} \end{array}\right\}$	Standardson-	Leichmann			
" casei I u. II	R	{ flüchtige Säure }	{ Leichmann u. Bazarewski			
Bacillus lacticus	R		Günther und Thierfelder			
" acidi lactici	R u. L		Esten			
" " "	R	Gase	Hüppe			
" " " I u. II	R	27	Grotenfelt			
2. Glukose.						
Micrococcus acidi laevo-	L	Gas	Leichmann			

Micrococcus acidi laevo-	L	Gas	Leichmann
Micrococcus acidi para-	R		Nencki und Sieber
Pneumoniekokken	L	Alkohol, Essigsäure Bernsteins.	Grimbert
Micrococc. gelatinogenes	?	Schleim	Bräutigam
Erysipelkokken	R	Kohlensäure	Salberg, Inaug Diss. Warschau 1891.
Streptococcus sporadiae	?	**	Bischler und Dzierzgowski

Name der Bakterien	Form d. Milch- säure	Neben- produkte	Autor
Streptococcus mastitidis	;	Essigsäure	Kerry und Fränkel
Leuconostoc. mesenterioides	3	Gallert	Winter
Pediococcus lactis acidi			Lindner
Bac. diphtheriae	3	{ Ameisens. } Bernsteins. }	Dzierzgowski
Bacillus acidi laevolactici	L	$\left\{ \begin{matrix} \text{Kohlensäure} \\ \text{Alkohol} \end{matrix} \right\}$	Schardinger
" " " Halensis	L	Gas	Kozai
" strumitis	?	Bernsteins.	Kunz
" vaginae	3	——————————————————————————————————————	Döderlein
" roseus vini	5	Essigsäure Buttersäure	Bordas und
" acidificans longissi-)	_	(Duttersaure)	Raczkowski
mus	L	_	Kownatzki
" Lindneri	5	_	77
" butylicus	5		Fitz
" boocopricus	R	Alkohol	Emmerling
" lactis aerogenes	I	Alkohol	
_		Essigsäure J	**
" typhosus " mycoides	· L		Blachstein
" mycoides	I		Emmerling
anus	?		Kownatzki
Saccharobacillus pastor.) var. berolinensis	I		71
		(W 11 "	
Bacterium brassicae	I	Kohlensäure	0 3
acidae (1	Wasserstoff Methan	Conrad
		(Median)	(E. Weifs,
" pabuli acidi I.	R		InaugDiss.
			Göttingen 1898.

Name der Bakterien	Form d. Milch- säure	Neben- produkte	Autor
Bacterium pabuli acidi II	R	Essigsäure	E. Weifs, InaugDiss. Göttingen 1898
" " " " III	I	Kohlensäure	,
" casei I	R	flüchtige Säuren	Leichmann u. Bazarewski
" coli	R u. I	Alkohol Essigsäure Ameisens. Bernsteins. Kohlensäure	Harden, Nencki, Péré u. a.
" Tates	L	Wasserstoff Alkohol Bernsteins. Essigsäure	Tate
Vibrio Dunbar	L	Buttersäure Isovalerians. Alkohol Aldehyd Aceton	Gosio
" danubicus	L	••	77
" Wernicke I, II, III	L	• •,	77
" Koch	L L	;; ;;	" nach Rontaler " I-Säure
metschnikof Weibel Denecke aquatilis	L I I L L L R	" " " " " "	Kuprianow " " " " "

Name der Bakterien	Form d. Milch- säure	Neben- produkte	Autor	
	3. Lävul	ose.		
Pediococcus lactis acidi	?		Kownatzki	
Bacillus acidificans lon-	L		n	
gissimus	?	_	Fitz	
" coli	L u. I	Gase und Säuren Alkohol	Harden	
" pabuli acidi III	I	Kohlensäure	Weifs	
Saccharobacillus pastorianus	?	_	Kownatzki .	
Saccharobacillus pastorianus var. berol	I		77	
4	. Galakt	5 o s e.		
Pediococcus lactis acidi	?	_	Kownatzki	
Pneumoniekokken	L	{ Alkohol } Essigsäure }	Grimbert	
Bacillus acidificans longissimus	L	_	Kownatzki	
Saccharobacillus pastorianus	?	-	27	
Saccharobacillus var. be-rolinenis	I		37	
Bacterium coli	R und I	H, CO ₂ , Alkohol Säuren	Harden	
5. Mannose.				
Bacterium coli	L	{bei Ammon-} nahrung	Péré	

Name der Bakterien	Form d. Milch- säure	Neben- produkte	Autor
Bacterium coli	R	Bei Zusatz von 1Tausendstel Phenol	Péré
6	. Rohrzu	cker.	
Micrococcus acidi laevo-	L	Gas	Leichmann
Pneumoniekokken	L	Alkohol Essigsäure Bernsteins.	Grimbert
Streptococcus sporadiae	?	CO_2	Bischler und Dzierzgowski
Bacillus acidi laevolact	L	$\left\{\begin{array}{c} \operatorname{CO_2} \operatorname{und} \\ \operatorname{Alkohol} \end{array}\right\}$	Schardinger
" acidi halensis	L	Gas	Kozai
" diphtheriae	?	{ Ameisens. } Bernsteins. }	Dzierzgowski
" strumitis	?	Bernsteins.	Kunz
" vaginae	I	Ameisens. Buttersäure Alkohol	Döderlein Kerry und Fränkel
" acidificans longis- sim	L 1)		Kownatzki
Bacillus Lindneri	?		27
Saccharobacillus pastorianus	?		99
Saccharobacillus var. be-	I		27

¹) Nach des Verfassers Versuchen entsteht aus Rohrzucker hauptsächlich inaktive Säure neben wenig r-Milchsäure.

Form d. Milch- säure	Neben- produkte	Autor	
R bei 38° ? R		Péré Marshall Ward Weiß	
7. Malto	ose.		
I	Alkohol Essigsäure Kohlensäure Wasserstoff Methan Kohlensäure flüchtige Säure	Lindner Kownatzki " Adametz Kownatzki " Conrad Weifs Leichmann u. Bazarewski	
8. Lakto	se.		
L R ? L L P R P L L L P R R L bei 38°	Gas Kohlensäure Kohlensäure Kohlensäure Alkohol Gas Essigsäure Alkohol Bernsteins.	Leichmann Nencki Kownatzki Schardinger Kozai Kerry und Fränkel Beyerinck Emmerling Péré	
	Milch-säure R bei 38° ? R 7. Malto ? L ? ? I I I L 8. Lakto L R ? L L ? ?	Milch-säure R bei 38° — — — — — — — — — — — — — — — — — — —	

Name der Bakterien	Form d. Milch- säure	Neben- produkte	Autor
Bacterium brassicae aci-	1	Kohlensäure Wasserstoff Methan	Conrad
Bacterium pabuli acidi II """ III " casei I u. II	R I R	Essigsäure Kohlensäure flüchtige Säure	Weifs " Leichmann u Bazarewski
	9. Raffin	ose.	
Saccharobacillus pastorianus	?	-	Kownatzki
1	10. Treha	lose.	
Pediococcus lactis acidi Saccharobacillus pastori- anus	;		Kownatzki "
1	1. Rham	nose.	
Bacillus Tates	I	Essigsäure	Tate
	12. Dext	rin.	
Pediococcus lactis acidi Saccharobacillus pastori-	?		Kownatzki
anus	í	_	77
	13. Stär	ke.	
Bacillus oedem. maligni	?	$\left\{ egin{array}{l} { m Alkohol} \\ { m Ameisens.} \end{array} ight\}$	Kerry und Fränkel

Name der Bakterien	Form d. Milch- säure	Neben- produkte	Autor			
Bacillus furfuris	; ;	Ameisens. Essigsäure Buttersäure Kohlensäure	{ Wood und Wilcox			
1	4. Arabii	nose				
1	4. Alaun					
Pneumoniekokken	L	$\left\{ egin{array}{l} ext{Alkohol} \ ext{Essigsäure} \end{array} ight\}$	Grimbert			
		(Butylalkohol)				
,		Essiosäure				
Bacillus orthobutylicus.	3	Buttersäure Kohlensäure Wasserstoff	27			
		Kohlensäure				
C1111	?	Wasserstoff	77			
Saccharobacillus pastor.		Wasserstoff	Kownatzki			
Bacterium coli	R und I	Kohlensäure organ. Säure	Harden			
		,				
	15. Xylo	se.				
Pediococcus lactis acidi	?		Kownatzki			
16. Glycerin.						
Micrococcus acidi laevo-	T		т : 1			
lactici	L	Gas	Leichmann			
Streptococcus mastitidis	R	Kohlensäure	Nencki			
Pneumoniekokken	L	{ Alkohol } Essigsäure	Grimbert			
Bacillus butylicus	?	Buttersäure Butylalkohol	Fitz			
" acidi laevolactici	L	{ Kohlensäure }	Schardinger			

Name der Bakterien	me der Bakterien Hilch- säure		Autor					
17. Mannit.								
Pneumoniekokken	L	{ Alkohol Essigsäure }	Grimbert					
Bacillus butylicus	?	Buttersäure Butylalkohol	Fitz					
Bacterium casei I	R	flüchtige }	Leichmann u. Bazarewski					
" coli	L	Wasserstoff Kohlensäure Alkohol flüchtige Säure	Harden					
18. Dulcit.								
Bacterium coli	L bei 38°	_	Péré					
19. Äpfelsäure.								
Micrococcus malolacticus	?	Kohlensäure	Seifert					

Die Milchsäuregärung in landwirtschaftlichen und industriellen Betrieben.

Eine große Rolle spielt die Milchsäuregärung im Molkereibetriebe. Um die Milch auf Butter zu verarbeiten, kann man nach verschiedenen Methoden verfahren, indem man entweder den sich auf der süßen Milch absetzenden Rahm verwendet, wobei die Süßrahmbutter gewonnen wird, oder indem man die Milch

der Säuerung überlässt und den sich ausscheidenden sauren Rahm auf Butter verarbeitet. Das Sauerwerden war früher stets durch spontane Milchsäuregärung hervorgerufen, wobei bisweilen unliebsame Störungen und Butterfehler durch das Überhandnehmen fremder Mikroorganismen unvermeidlich waren. Man hat daher mit Recht und mit Erfolg auch in diesem Betriebe die Anwendung von Reinkulturen gezüchteter Michsäurebakterien vorgeschlagen, und in dieser Richtung gebührt besonders H. Weigmann 1) das größte Verdienst. Analog den Reinhefen werden diese Bakterien in besonderen Instituten kultiviert und sind von denselben seitens der Molkereien zu beziehen. Es hat sich mehr als bei anderen Bakterienarten gerade bei den Milchsäurebakterien allmählich eine große Anzahl von Rassen und Abarten herangebildet, welche, für bestimmte Zwecke verwendet, den Molkereiprodukten ganz bestimmte Eigenschaften erteilen. Über die Technik ihrer Verwendung ist hier nicht der Ort ausführlicher zu sprechen; im allgemeinen impft man zunächst einen kleinen Teil des zu säuernden Rahmes, welchen man sodann der ganzen Menge zusetzt und zwar unter Bedingungen, welche das Auftreten und die Entwickelung fremder Keime möglichst ausschließen.

Gewisse Milchsäurebakterien genannter Art besitzen die Eigenschaft, der Butter einen bestimmten Geschmack und Geruch zu erteilen, welcher von Liebhabern gewünscht wird. Solche Bakterienarten sind be-

¹⁾ Weigmanns zahlreiche Abhandlungen in der landwirtsch. Wochenschr. für Schlesw.-Holstein, der Milchztg. u. a.

sonders durch die Arbeiten Conns¹) bekannt geworden; ein ebenfalls von diesem Autor beschriebener Mikrobe, welcher der Butter den beliebten Grasgeruch erteilt, ist kein Säureerreger.

Auch in dem zweiten aus Milch gewonnenen Produkte, dem Käse, spielen die Milchsäurebakterien eine große Rolle, wenn auch die Ansichten über die Bedeutung der einzelnen Arten noch recht weit auseinandergehen, wie aus den Diskussionen zwischen Weig-mann²), Adametz³), v. Freudenreich⁴) u. a. ersichtlich ist.

Das Gerinnen des für die Käsebereitung erforderlichen Kaseins bewirkt man bekanntlich auf zweierlei Weise. Entweder bedient man sich des Labs, eines besonders im Kälbermagen vorkommenden Enzyms, dessen Wirkungsweise noch nicht völlig aufgeklärt ist 5), oder man bringt die Milch durch Säuerung zum Gerinnen. Im ersteren Falle bleibt die Milch süfs, und die geronnene Masse ist eine Kaseinkalkverbindung, im letzteren besteht sie aus Kasein selbst, enthält aber unter allen Umständen eine große Anzahl der in der Milch vorhandenen Bakterienarten eingeschlossen. Bei der Weiterverarbeitung machen sich dieselben durch Vergärung des noch vorhandenen Milchzuckers bemerkbar. Die wesentliche Veränderung des Kaseins

¹⁾ Centralbl. f. Bakt. 1896 (II), S. 409. The relation of pure cultures to the acid, flavor and aroma of butter. — 2) Centralbl. f. Bakt. 1890 (II), S. 759; 1899, S. 630. — 3) Ibid. 1895, S. 465. — 4) Ibid. 1897, S. 231, 349; 1898, S. 170, 223, 276. — 5) Siehe d. Art. "Enzyme" in Roscoe-Schorlemmers Lehrb. d. org. Chem.

allerdings wird nicht durch sie bewirkt, diese Arbeit kommt gewissen proteolytischen Enzymen zu, welche von der reichen Flora des Käses produziert werden; namentlich sind hier die Buttersäurepilze, aber auch gewisse Vertreter der Schimmelpilze in hervorragendem Maße tätig. Die sogenannte, das Kasein verändernde Kasease ist ein nicht näher bekanntes proteolytisches Enzym, welches von Duclaux in gewissen Käsebakterien nachgewiesen worden ist. Ein zweites Enzym ist von Babcock und Russel¹) unter dem Namen "Galaktase" beschrieben worden. Eine wichtige Rolle der Milchsäurebakterien in der Käsereifung scheint die zu sein, anderen Bakterienarten den für ihr Wachstum erforderlichen oder günstigen Nährboden zu schaffen.

Der Kefir.

Ein eigentümliches Zusammenwirken von Hefen mit Bakterien findet in einigen Produkten statt, welche, ursprünglich in Asien erzeugt, allmählich auch in Europa zur Verbreitung gelangt sind. Allen liegt die Milch verschiedener Tiere zu Grunde. An erster Stelle ist das bekannte, vielfach zu diätetischen Zwecken verwendete Getränk Kefir zu nennen.

Der Kefir wird bereitet, indem man süße Kuhmilch mit den aufgeweichten Körnern versetzt, welche im Handel unter dem Namen Kefirkörner bekannt sind. Dieselben bilden größere oder kleinere gelb-

¹⁾ Centralbl. f. Bakt. 1897 (II), S. 615. Emmerling, Zersetzung stickstofffr. Substanzen.

liche, hornartige Klümpchen, welche im Wasser zu blumenkohlartigen Gebilden unter Hellerwerden aufquellen. Der Ursprung dieser Kefirkörner, welche bei den Völkern des Kaukasus "Hirse des Propheten" genannt werden, ist unbekannt.

Etwa 10 g Körner werden in lauwarmem Wasser, welches öfters erneuert wird, aufgeweicht und sodann mit ½ Liter Milch zusammengebracht. Unter häufigem Umrühren läfst man 24 Stunden bei mittlerer Temperatur stehen, giefst von den Körnern ab und füllt auf verschliefsbare Flaschen. Nach 2 bis 3 Tagen ist der Kefir fertig. Mit wenigen Löffeln dieses tertigen Getränkes kann man nun weitere Milch in Kefir verwandeln. Der Kefir ist ein moussierendes, saueralkoholisch schmeckendes, sehr erfrischendes Getränk, in welchem sich das geronnene Kasein in sehr feiner Verteilung befindet. Der saure Geschmack rührt von Milchsäure her.

Nach einer Analyse von Rudeck¹) besaß ein 32 Stunden alter Kefir folgende Zusammensetzung:

3,65 Proz. Kasein
1,00 " Fett
1,80 " Milchzucker
0,60 " Milchsäure

0,50 " Alkohol

0,47 , Albumin, Pepton u. s. w.

Doch ist die Zusammensetzung natürlich von der Qualität der verwendeten Milch abhängig.

Der erste, welcher eine bei der Kefirgärung

¹) Industrieblätter 1886, S. 314.

stattfindende Symbiose zwischen Hefen und Bakterien erkannte, war Kern 1). Die Hefe hielt er für die gewöhnliche Bierhefe Saccharomyces cerevisiae, die Bakterienart nannte er Dispora caucasica. Die eigentlichen Milchsäurepilze sind ihm entgangen, auch seine Ansicht über die Natur der Hefe ist später widerlegt worden. Eine größere Anzahl Bakterien hat H. Krannhals²) beschrieben, unter ihnen solche mit kugeligen Anschwellungen am. Ende. Nach Beyerincks3) Untersuchungen besitzt die Hefe des Kefirs die Eigenschaft, Milchzucker mittels eines Enzyms, der Laktase, zu hydrolysieren und darauf zu vergären. Einen schwierig zu kultivierenden Bacillus hält er für den Milchsäureerreger; ob derselbe mit der Kernschen Dispora caucasica etwa identisch ist, bleibt dahingestellt. Entgegen der Beyerinckschen Ansicht fand Scholl 4), dass die Kefirhese allein den Milchzucker nicht vergären kann. N. Essaulof⁵) endlich hält für wesentliche Mikroben einer Hefe den Bacillus acidi lactici und den Bacillus subtilis, die übrigen Pilze aber nur für unwesentliche Verunreinigungen.

Am eingehendsten ist in neuerer Zeit der Kefir bakteriologisch von E. v. Freudenreich 6) untersucht und bearbeitet worden. Nach besonderen Methoden, bezüglich deren auf das Original verwiesen werden

¹⁾ Bull. de la Société impér. des naturalistes de Moscou 1881, No. 3. — 2) Deutsch. Arch. f. klin. Med. 35, 18 (1884). — 3) Sur le kéfir. — 4) Die Milch, S. 38. — 5) Über Kefir. Inaug. - Diss. Moskau 1895. — 6) Centralbl. f. Bakt. 1897 (II), S. 47, 87, 135.

muss, isolierte er eine Hefe, zwei Streptokokken au. b und einen Bacillus caucasicus genannten Bacillus, welcher mit Kerns Dispora caucasica identisch ist.

Die Hefe bildet eine besondere Art und wird Saccharomyces Kefir genannt. Sie vergärt Glukose und Maltose, aber nicht Milchzucker direkt, obschon sie sich gut in Milchzuckerlösungen entwickelt; sie ist also keine eigentliche Milchzuckerhefe. Der Streptococcus a bildet runde graue Kolonieen auf Milchzuckeragar, in Milchzuckerbouillon findet unter Säuerung nach 48 Stunden Trübung statt, Milch wird rasch koaguliert. Temperaturoptimum 22°. Seine Rolle bei der Kefirgärung ist, den Milchzucker zum Teil zu Milchsäure zu vergären und das Kasein auszufällen. In einem Liter fünfprozentiger Milchzuckerpeptonlösung bildet er nach acht Tagen 0,3824 g Milchsäure. Die einzelnen Kokken sind oval $1,25 \times 1,05 \,\mu$ im Durchmesser, in Milchzuckerbouillon entstehen Ketten, auf Gelatine meist Diplokokken.

Der Streptococcus b bildet auf Milchzuckeragar blasse, feingekörnte Kolonieen von rundem Aussehen und mit scharfen Rändern. In Milchzuckerbouillon findet nach 48 Stunden Trübung statt. Milch wird nicht zum Gerinnen gebracht, dabei findet eine schwache Gasentwickelung statt. Die Kokken sind oval, von etwa 1 \mu Durchmesser und bilden in flüssigen Nährmedien Diplokokken und Streptokokken. Sie hydrolysierten hauptsächlich den Milchzucker.

Auch der Bacillus caucasicus bildet Milchsäure, doch scheint seine Rolle mehr in der Körnerbildung, d. h. dem Verkleben der einzelnen Organismen zu beruhen.

Man muß sich demnach die Vorgänge im Kefir so denken, daß der Streptococcus a und b Milchsäure erzeugten, während gleichzeitig der letztere einen anderen Teil des Milchzuckers in Glukose und Galaktose spaltet, welche nunmehr von dem Saccharomyces Kefir in Alkohol und Kohlensäure vergoren werden.

Andere aus Milch bereitete Getränke.

In den Steppen Rußlands und Sibiriens erzeugt man besonders aus der Milch von Stuten, Kamelen und Eseln ein berauschendes Getränk, Kumys genannt. Nach den Mitteilungen Alliks¹) wird dabei so verfahren, daß die Milch mit Bierhefe in hölzernen Gefäßen gemischt und während zweier Tage bei 20 bis 220 häufig umgerührt wird. Man fügt darauf frische Milch zu und füllt nach zwei Stunden auf Flaschen. Nach drei weiteren Stunden ist der Kumys fertig. Über die Natur der hier tätigen Bakterien ist nichts bekannt.

Über ein anderes berauschendes Getränk, welches in Sibirien aus vergorener Milch durch Destillation gewonnen und Araká genannt wird, hat Zaleski²) berichtet, es interessiert uns hier nicht weiter.

¹⁾ Die chemische Analyse des Kumys. Inaug.-Diss. Dorpat. — 2) Chem.-Ztg. 1894, S. 77.

Analysen von Kumyssorten:

In 100 Teilen	Hefe 1 Gärun	ereitet mit : 4 nach ig von inden 84	Kumys bereitet mit Hefe 1:10 nach Gärung von Stunden 84 96		
Freie CO ₂	0,569 1,986 0,848 1,007 0,411 0,179 0,664 1,433 0,313	0,668 2,010 0,912 0,952 0,398 0,194 0,659 0,982 0,320	0,589 1,588 0,894 1,032 0,402 0,176 0,656 2,573 0,322	0,750 2,000 0,928 0,990 0,399 0,187 0,681 1.526 0,331	
Spez. Gewicht bei 4°	1,025	1,024	1,026	1,025	

Vor mehreren Jahren ist durch die Untersuchungen des Verfassers¹) und Kalantarjanz²²) ein armenisches Präparat bekannt geworden, welches den Namen "Mazun" führt. Das Getränk hat hier nicht zur Verfügung gestanden, wohl aber die gärungserregende Masse, eine käseartige, fettige Substanz, welche auch als solche genossen wird. Nach des Verfassers Untersuchung finden sich darin zahlreiche Hefen, welche Kalantarjanz näher charakterisiert hat, als spezifische Milchsäurepilze zwei Kokkenarten, von denen die eine inaktive, die andere Rechtsmilchsäure bildet, ferner der Bacillus acidi lactici; andere Organismen sind nebensächlich. Auch hier liegt, wie beim Kefir, eine Symbiose von Bakterien mit Hefen vor.

¹⁾ O. Emmerling, Über armenisches Mazun. Centralbl. f. Bakt. 1898 (II), S. 418. — 2) Zeitschr. f. physiol. Chem. 26, 88.

E's mag an dieser Stelle noch ein auf gleiche Weise zustande kommendes Erzeugnis besprochen werden, obschon es nicht aus Milch bereitet wird. Es ist das in England bekannte und beliebte Ingwerbier (Gingerbeer). Zur Bereitung dieses säuerlich-alkoholischen Getränks versetzt man eine etwa fünfzehnprozentige Rohrzuckerlösung mit einigen Stücken Ingwer und der sogenannten Ingwerbierpflanze (Gingerbeer plant) unbekannten Ursprungs. Bald gerät die Flüssigkeit in milchsaure und alkoholische Gärung. Ward 1) fand in der Ingwerbierpflanze eine spezifische Hefenart, welche er Saccharomyces pyriformis nennt, und eine sehr merkwürdige Bakterienspezies, welche durch ihre außergewöhnliche Verquellbarkeit der Zellmembran ausgezeichnet ist. In dieser Gallertmasse liegen die teilweise lange Fäden bildenden Bakterien. Das Ganze macht den Eindruck eines gekrümmten Wurmes, daher der von Ward gewählte Name Bacterium vermiforme.

Die Milchsäuregärung bei der Futterbereitung, dem Einmachen von Gemüsen u. s. w.

Bei der Herstellung einer Reihe von Futtermitteln, von Konserven und dergl. spielt die Milchsäuregärung eine sehr wesentliche Rolle. Gras, Klee, Rübenblätter, Schnitzel und ähnliche landwirtschaftliche Futterstoffe führt man, wenn sie nicht im frischen Zustande Verwendung finden können, in sogenanntes Sauerfutter

¹⁾ Royal Soc. 50, 304.

über. Zu dem Zweck kommen sie in bedeckte Gruben, wo sich rasch eine Gärung unter Milchsäurebildung einstellt. Bei normal verlaufendem Prozefs, besonders wenn die Anwesenheit und Tätigkeit thermophiler Bakterien keine zu starke Erhitzung herbeiführt, entsteht neben verschiedenen Gasarten wesentlich Essigsäure und Milchsäure. Es ist jedoch gewöhnlich mit dieser Gärung auch ein erheblicher Verlust an Stickstoffsubstanz verknüpft, eine sehr unangenehme Beigabe zu dem sonst sehr rationellen Verfahren. Über die dabei auftretenden Bakterienarten ist nicht viel bekannt. Eine Untersuchung des Verfassers 1) stellte folgende Veränderungen fest:

	Frisches Gras in der Trocken- substanz Proz.	Nach der Vergärung in der Trockensubstanz Proz.
Holzfaser	26,40	31,36
Ätherextrakt	1,86	3,24
Proteïn	11,80	9,13
Asche	7,62	8,14
Stickstofffreie Extrakt-		
stoffe	52,32	48,13

Es hatten sich also besonders die Kohlehydrate und die Eiweifskörper vermindert. Von Säuren wurde Milchsäure neben Essigsäure gefunden. Besonders auffallend war ein durch geringe Mengen Chinon hervorgebrachter stechender Geruch. Von Bakterien machten sich Heubacillen, Buttersäurebakterien, ver-

¹⁾ O. Emmerling, Über die Gärung des frischen Grases. Berl. Ber. 30, 1869 (1897).

schiedene Kokken und Bac. mycoides bemerkbar. Es ist bekannt, daß letzterer ein sehr energischer Eiweifszersetzer ist; aus Glukose bildet er Milchsäure. Während der Gärung stieg die Temperatur um 26°, und es entwichen Gase, bestehend aus 64 Proz. CO₂ und 36 Proz. N.

Über das Einsäuern von Rübenschnitzeln, welche ein wertvolles Futtermittel bilden, sind mehrere Untersuchungen bekannt geworden. Dass dabei Milchsäure entstehe, ist zuerst von J. Kühn¹) ausgesprochen worden, ohne dass dafür Beweise gebracht wurden. Daneben soll etwas Alkohol und hieraus Essigsäure, aus der Milchsäure durch weitere Veränderung Buttersäure erzeugt werden. Die Untersuchungen J. Königs²) und Morgens³) beschäftigen sich mit der Ermittelung der Säuremenge. Dagegen hat E. Weiss⁴) versucht, die Bakterienarten aus gesäuerten Rübenschnitzeln zu isolieren. Es gelang ihm, drei neue Milchsäureerreger darin festzustellen.

Das "Bacterium pabuli acidi" ist ein unbewegliches Kurzstäbchen mit scharfen Ecken; Länge 1,2 μ, Breite 0,7 μ. In Schnitzelnährlösungen entstehen längere gewundene Ketten, Färbung nach Gram positiv. Sporen fehlen; es zeigt Kapselbildung. Aus Glukose, Rohrzucker und Milchzucker entsteht Rechtsmilchsäure.

"Bacterium pabuli acidi II" ist ebenfalls unbeweg-

¹) Das Einsäuern der Futtermittel. 1884. — ²) Untersuch. der landwirtsch. Versuchsst. Münster 1871 bis 1877. — ³) Journ. f. Landwirtsch. 1888. — ⁴) Inaug.-Diss. Göttingen 1898.

lich, Länge 1 bis 1,2 \mu, Breite 0,5 \mu; es ähnelt sehr dem vorigen, bildet aber keine Kapseln. Glukose, Rohrzucker und Milchzucker werden zu Rechtsmilchsäure und Essigsäure vergoren. "Bacterium pabuli acidi III" ist unbeweglich, 0,5 bis 2,5 \mu lang, 0,8 bis 1,1 \mu breit ohne Kapseln, bildet aus Glukose, Rohrzucker, Milchzucker inaktive Milchsäure und Kohlensäure.

Die saure Beschaffenheit des Sauerkrauts und verschiedener anderer eingemachter Gemüse rührt von einem Gehalt an Milchsäure her. Eine Analyse des Sauerkrauts hat Conrad 1) ausgeführt, er fand darin 92,60 Proz. Wasser, 0,69 Stickstoffsubstanz, 0,74 Fett, 1,26 Säure (auf Milchsäure berechnet), 1,49 Proz. Cellulose und 1,22 Proz. Asche. Der Säuregehalt verschiedener Sorten schwankt bedeutend. Als Säure war neben Milchsäure in inaktiver Form noch Buttersäure vorhanden, bei der Gärung bilden sich außerdem Kohlensäure, Wasserstoff and Methan. Als Gärungserreger fand Conrad ein kleines am Ende abgerundetes Stäbchen von den Dimensionen 0,8 bis 2,4 \mu, welches lebhafte Eigenbewegung besitzt und öfters längere Scheinfäden bildet. Es ist fakultativ anaerob und vergärt Maltose, Laktose, Dextrose. Der Autor hat diesen dem Colibacterium nahestehenden Mikroben Bacterium brassicae acidae genannt. Es ist wahrscheinlich, dass die eigentümliche Gärung des Krautes nicht allein durch das Bacterium brass. acid.

¹) Arch. Hyg. 29, 56 (1897).

bewirkt wird, sondern daß sich kompliziertere Prozesse, durch verschiedene Gärungserreger hervorgerufen, abspielen, vielleicht kommt auch gewissen Hefearten eine Rolle zu.

Beim Einsäuern der Gurken werden die ganzen Früchte mit einer Kochsalzlösung bedeckt und in Fässern oder dergleichen der freiwilligen Gärung über-Die produzierte Säure beträgt etwa 0,5 bis lassen. 0,8 Proz. (auf Milchsäure berechnet). Die Säurebildung geht bei Luftabschlufs so gut vor sich wie bei Sauerstoffzutritt, die anfangs gebildete Säure geht allmählich, besonders bei Luftzutritt, zurück. Die Säure besteht vorwiegend aus inaktiver Milchsäure. In allen Säuerungen wurden nach R. Aderhold 1) ein von Lehmann u. Neumann "Bacterium Güntheri" genannter Bacillus und Bacter. coli gefunden. Besonders ersteres ist für die Säuerung von Wichtigkeit. Das Bact. coli bewirkt hauptsächlich die Schaumbildung und das glasige Aussehen der Gurken. Die übrigen gefundenen Organismen, wie Penicillium glaucum, Aspergillus glaucus, Sporidesmium mucosum, Verticillium cucumerinum, Monilia candida, Oidium lactis, zwei Torulaarten, Bacillus fluorescens non liquefaciens und liquefaciens, Bacillus subtilis, Bac. megatherium, sind entweder ohne Bedeutung oder erzeugen zum Teil unliebsame Nebenwirkungen, üblen Geruch, Erweichen der Früchte u. s. w. Aderhold empfiehlt daher für die Praxis einen Kochsalzzusatz von 4 Proz., einen Zusatz von 1/2 bis 1 g

¹⁾ Centralbl. f. Bakt. 1899 (II), S. 511. Referat.

Traubenzucker pro Liter Wasser und eine geringe Beigabe von saurer Milch, endlich Säuerung unter Luftabschlufs.

Das Bacterium Güntheri wurde auch in eingesäuerten Bohnen neben einer dem Micrococcus pyogenes verwandten Kokkenart aufgefunden. Die interessanten Angaben Aderholds auch bezüglich der Gemüseverderber und anderer wichtiger Momente müssen im Original nachgesehen werden.

Von technischen Betrieben macht besonders die Gerberei Gebrauch von der Milchsäuregärung. Um die Haare von der Epidermis der Felle zu entfernen, werden letztere vielfach mit Ätzkalk behandelt. In den Poren setzt sich nun stets Kalk fest, welcher das Leder später brüchig macht; man entfernt denselben mittels einer Beize, welche so hergestellt wird, daßs Exkremente von Hühnern, Hunden u. dergl. mit Kleie und Wasser gemischt und über die Häute gegossen werden. Es tritt bald eine saure Gärung ein, wodurch den Häuten der Kalk entzogen wird.

Wood und Wilcox¹) gelang es, in solchen Gerbereibrühen eine bestimmte Bakterienart nachzuweisen, das Bacterium furfuris, welches aus den Kohlehydraten der Kleie Milchsäure, Ameisensäure, Essigsäure und Buttersäure erzeugt.

Bezüglich der bekannten Erscheinung des Sauerwerdens der Lohebrühen sei erwähnt, dass bereits Gmelin dabei die Entstehung von Milchsäure annahm;

¹⁾ Journ. Chem. Ind. 12, 422; 16, 512.

in mit Fichtenrinde bereiteten Brühen fand Haenlein¹) regelmäßig eine eigentümliche, aus kleinen Bacillen bestehende Bakterienart, welche er Bacillus corticalis getauft hat. Ob derselbe Milchsäure bildet, erscheint zweifelhaft, aus den Angaben Haenleins, daß er neben Säure Kohlensäure und Wasserstoff produziere, könnte man auch auf eine Buttersäuregärung schließen. Andreasch²) hat den Bacillus corticalis nie finden können. Dagegen führt er eine größere Anzahl von Mikroorganismen an, worüber auf das Original verwiesen werden muß.

Die Milchsäuregärung in den Gärungsgewerben.

Daß Maischen, welche einen gewissen Gehalt an freier Säure enthalten, durch Hefe besonders gut vergoren werden, ist eine Tatsache, welche den Praktikern längst bekannt war. In den Fällen, in denen eine Säuerung nicht von selbst eintrat, pflegte man deshalb etwas Milchsäure, welche sich besonders bewährte, zuzusetzen. Auf den guten Einfluß dieser Säure hat besonders auch Effront³) aufmerksam gemacht. Nach den zahlreichen hierüber vorliegenden Untersuchungen besteht die günstige Wirkung der Milchsäure hauptsächlich darin, daß sie das Zustandekommen der sehr schädlichen Buttersäuregärung verhindert.

Buttersäurepilze sind in allen in der Brennerei verwendeten Materialien zahlreich vorhanden, und in-

¹⁾ Dinglers polytechn. Journ. 291, 8 u. 9. — 2) Gärungserscheinungen in Gerbbrühen, Der Gerber 1895 bis 1897. — 3) Ann. Past. 10, 524 (1896).

folge ihrer großen Widerstandsfähigkeit gegen höhere Temperaturen, Austrocknen u. dergl. sind sie kaum praktisch auszuschließen; besonders finden sie sich auf dem zur Verzuckerung der Stärke dienenden Grünmalz. Während sie sich in neutralen oder schwach alkalischen Medien rasch entwickeln, sind sie sehr empfindlich gegen freie Säure. Man kann nun entweder den Maischen direkt Milchsäure zusetzen oder aber, und dies ist in der Regel der Fall, man erzeugt in den Maischen, Würzen u. s. w. eine milchsaure Gärung, welche man jedoch nur bis zu einem bestimmten Grade fortschreiten lässt. Dazu ist aber Einhalten gewisser Temperaturgrade erforderlich, bei welchen die Buttersäurepilze nicht entwickelungsfähig sind. Die für die Milchsäuregärung günstigste Temperatur liegt etwa 10° höher als die der Buttersäuregärung.

In praxi verfährt man so, daß man der zu vergärenden Maische ein kleines Quantum entnimmt, auf etwa 50° C. erhitzt und mit rein gezüchteten Milchsäurebakterien impft. Sobald der Gehalt an Säure auf 1 Proz. gestiegen ist, werden die Bakterien, deren fernere Tätigkeit unerwünscht ist, durch Erhitzen der Flüssigkeit auf 70° abgetötet. Nach raschem Abkühlen auf 20° fügt man nun die zu verwendende Reinhefe zu und setzt das Ganze, nachdem letztere sich genügend vermehrt hat, der gesamten Maische zu. Man nennt diese Operation das Säuern des Hefeguts. Das Verdienst, Reinzuchten von Milchsäurebakterien im Brennereigewerbe eingeführt zu haben, gebührt Lafar. Wenn auch zum Teil andere Mittel zur Entwickelungs-

hemmung der Buttersäurebakterien verwendet werden, unter denen besonders die von Effront empfohlene Fluorwasserstoffsäure oder die Fluorsalze hervorzuheben sind, so ist doch die Milchsäuregärung die bei weitem verbreitetste Methode geblieben.

Was die Bakterienarten betrifft, welche hier in Betracht kommen, so sind sie von den im Molkereibetriebe verwendeten verschieden. Einer der günstigsten Milchsäurepilze ist der von Lafar¹) zuerst empfohlene und in Reinzucht gewonnene Bacillus acidificans longissimus (Tafel IV, Photogr. 1). Ob derselbe, was wahrscheinlich, identisch mit dem von Leichmann²) "Bacillus Delbrückii" genannten Mikroben ist, mag dahingestellt bleiben, die Priorität der Untersuchung gebührt jedenfalls Lafar, und aus diesem Grunde liegt auch keine Veranlassung vor, den von Lafar eingeführten Namen zu verlassen. Dieser Pilz ist ein sehr kräftiger Milchsäureerreger. Nach den Versuchen Suttors3) kann durch ihn eine Säuerung bis zu 3,2 Proz. erzielt werden. Hierzu stehen allerdings die Angaben Hennebergs4) einigermaßen in Widerspruch, dafs der Bacillus gegen Säure sehr empfindlich und in einer 1,2 Proz. Milchsäure enthaltenden Flüssigkeit nach vier Tagen abgetötet ist. Nach den Untersuchungen Hennebergs bildet er kleine, weiße Kolonieen, welche besser im Stichkanal als auf der Ober-

¹) Centralbl. f. Bakt. 1896 (II), S. 194. — ²) Ebenda 1896 (II), S. 281. — ³) Zeitschr. Spirit.-Ind. 48 1896, 386. — ⁴) Zur Kenntnis der Milchsäurebakterien der Brennereimaische, der Milch und des Bieres. Wochenschr. f. Brauereien 1901, Nr. 30.

fläche wachsen. Die dünnen Stäbchen sind 2,8 bis 7 μ lang und 0,4 bis 0,7 \mu breit, einzeln oder zu zweien und mehreren zu winkligen Fäden vereinigt. Bisweilen werden solche Vereinigungen 1000 μ lang. Sporen konnten nicht beobachtet werden. Der Bacillus wächst gut auf Hefewasser, Maische und ungehopfter Bierwürze, dagegen findet in Milch, Bier und gehopfter Würze kein Wachstum statt. Temperaturoptimum 45°. Milchsäure entsteht aus Dextrose, Lävulose, Galaktose, Rohrzucker, Maltose, Dextrin. Angeblich soll vor der Vergärung Rohrzucker nicht invertiert werden, ein Befund, dem man sehr skeptisch gegenüberstehen muss, da bislang sich ähnliche Behauptungen nicht bewahrheitet haben. Entgegen den Angaben Kownatzkis fand Verfasser, dass aus Rohrzucker nicht Links-, sondern Rechts- und inaktive Milchsäure gebildet wird.

Es sei hier noch eine von Lindner¹) in Brennereimaischen aufgefundene Sarcinaart erwähnt, der Pediococcus lactis acidi, welcher aus Arabinose, Xylose, Lävulose, Dextrose, Galaktose, Milchzucker und Trehalose, nicht aber aus Rohrzucker, Maltose, Raffinose, Dextrin, Inulin, Stärke, Erythrit, Mannit, Dulcit, Quercit und α-Methylglukosid Milchsäure bildet.

Wie bei den oben erwähnten sauren Milchpräparaten verwendet man die Milchsäuregärung auch zur Herstellung anderer Getränke. Gewisse Biersorten, besonders das Weißbier, gehören zu dieser Klasse.

¹) Wochenschr. f. Brauereien 1887, Nr. 23.

Die Säuerung tritt hier schon bei dem Maischprozefs ein und ist bisher immer eine spontane. Ein aus Berliner Weißbier isoliertes Milchsäureferment ist von O. Neumann¹) beschrieben worden. Es wächst besonders gut bei Luftabschluss in Würze, sein Temperaturoptimum ist 20 bis 24°. Nähere morphologische Beschreibung hat Henneberg²) gegeben. Dieser sogenannte Saccharobacillus pastorianus, Varietät berolinensis, ist als eine Abart des van Laerschen Bacillus anzusehen, er bildet runde, flache Kolonien von weißer bis bräunlicher Farbe. In Weißbier sind die Zellen 3 bis 6 \mu lang und 0,5 bis 1,6 \mu breit, doch sind Involutionsformen häufig. Die größte in Maische und Würze erzeugte Milchsäuremenge beträgt 0,8 bis 1 Proz.; neben i-Milchsäure entsteht bis 1,4 Vol. Proz. Alkohol, Essigsäure, Ameisensäure und Kohlensäure.

Über ein in Rufsland aus roten Rüben erzeugtes, durch Milchsäure saures Getränk, das Borscht oder Barsgez, hat Epstein³) einige Mitteilungen gemacht.

Das eigentliche Nationalgetränk der Russen, der "Kwas", ist ein durch saure und alkoholische Gärung aus Mehl oder Brot bereitetes Getränk, welches oft Zusätze von Pfefferminze oder anderen gewürzigen Stoffen erhält. Ueber seine Zubereitung und Zusammensetzung liegen Angaben von Kobert⁴) vor. Er enthält demnach zwischen 1 und 2,2 Proz. Alkohol und 0,2 bis 0,5 Proz. Milchsäure.

1) Wochenschr. f. Brauereien 17, 608. — 2) A. a. O. — 3) Arch. Hyg. 36, 145. — 4) Wiener klin. Rundsch. Nr. 2. Emmerling, Zersetzung stickstofffr. Substanzen.

Nach bakteriologischer Richtung sind nur wenige Beobachtungen angestellt. Neben zahlreichen Hefen sollen wenig Bakterien vorkommen, welche essigsaure und milchsaure Gärung hervorrufen.

Zur Kategorie dieser Getränke gehört auch der sogenannte Maltonwein, bei welchem Maltose zum Teil (bis 0,8 Proz.) in Milchsäure übergeführt und die Alkoholgärung durch Südweinreinhefen bewerkstelligt wird. Ausführliches hierüber findet man in einer Mitteilung Möslingers¹).

In den bisher betrachteten Fällen hat sich der Eintritt der Milchsäuregärung immer als ein erwünschter oder absichtlich herbeigeführter Faktor ergeben. Vielfach aber tritt sie als eine Krankheitserscheinung auf und bedeutet den Eintritt des Verderbens der von ihr heimgesuchten Substanzen.

Zunächst sei hier das sogenannte Umschlagen von Wein und Bier angeführt. Weine werden bisweilen trübe, im Geschmack kratzend. In solchen Weinen fanden Bordas und Raczkowski²) verschiedene Bakterien, deren eine Art, der Bacillus roseus vini aus Glukose Essigsäure, Buttersäure und Milchsäure, aus Glycerin Dioxyaceton bildet.

Nach Kramer³) wird beim Umschlagen des Weins die Weinsäure vergoren. Es entstehen Kohlensäure, Ameisensäure, Essig-, Propion-, Butter-. Bernstein- und Milchsäure (vielleicht auch Tartronsäure). wogegen

¹⁾ Über Maltonweine. Forschungsbericht über Lebensmitteluntersuchungen 3, 313. — 2) C. R. 126, 1050 und 1443. — 3) Landwirtschaftl. Versuchsstation 37, 325.

Laborde¹) aus solchen umgeschlagenen Weinen keine Milchsäurebildner isolieren konnte, sondern Bakterien, welche zu den Schleimbildnern gehören. (Diese bilden vielfach auch Milchsäure. A. d. V.)

Auch das Zickendwerden des Weins wird nach Müller-Turgau durch Bakterien hervorgerufen, welche Zucker und andere Bestandteile in Milchsäure überführen. Eine auffallende Erscheinung ist die bisweilen in Weinen zu beobachtende beträchtliche Abnahme der Säure. Die von A. Koch²) darüber gemachten Mitteilungen lassen als Ursache die Anwesenheit nicht näher charakterisierter Bakterien erkennen, deren eine Art besonders die Äpfelsäure bis zu 60 Proz. verzehrte. Später hat W. Seifert3) in einem in starkem Säurerückgang befindlichen Jungwein einen Mikrokokken entdeckt, den er Micrococcus malolacticus nennt, weil er Äpfelsäure sowohl im Wein, wie in künstlichen Medien zu Kohlensäure und Milchsäure zersetzt. Die anfangs schnell verlaufende Zersetzung wird allmählich langsamer und erreicht nie die theoretischen Verhältnisse.

Über eine Vergärung der Apfelsäure, wobei aber keine Milchsäure, sondern Bernsteinsäure entsteht, wird weiter unten berichtet werden.

Auch das Bier ist ähnlichen Krankheiten wie der Wein ausgesetzt. Nachdem bereits Pasteur über um-

¹) C. R. 126, 1223. — ²) Über die Säure verzehrenden Organismen des Weins u. s. w. (Weinbau und Weinhandel 1900). — ³) Zeitschrift f. landwirtschaftl. Versuchswesen in Österreich 4, 980.

geschlagenes Bier Untersuchungen angestellt. wurde von van Laer¹) der bereits oben erwähnte Saccharobacillus pastorianus aus solchem Biere isoliert. Nach Hennebergs Beschreibung stellt er langgestreckte einzelne oder mehrzellige Stäbchen von 7 bis 35 μ Länge und 0,7 bis 1 μ Breite vor. In Maischen bewirkt er Säuerung bis 1,5 Proz. Pasteurisiertes oder sterilisiertes gehopftes helles Bier wird am fünften Tage bei 25° trübe. Nähere Belehrung über die in Brennereien und Brauereien vorkommenden wichtigen Bakterienarten bietet Lindners Mikroskopische Betriebskontrolle in den Gärungsgewerben, Berlin bei Paul Parey.

Die Gärung des Brotes.

An die Milchsäuregärung mag eine Art der Gärung angeschlossen werden, welche zwar noch nicht mit voller Sicherheit aufgeklärt ist, welche jedoch gewisse Gärungserreger aufweist, welche zu den Milchsäurepilzen in gewissen Beziehungen zu stehen scheinen. Man unterscheidet zwei Arten von Brotbereitung. Entweder verwendet man zum Hervorrufen der Gärung Hefe und erzeugt so das ungesäuerte Brot, oder man bedient sich des sogenannten Sauerteigs, welcher gesäuertes Brot hervorbringt. Der Sauerteig, ein seit den ältesten Zeiten bekanntes Säuerungsmittel, ist ein von zahlreichen Organismen bevölkerter und in Gärung befindlicher Mehlteig. Es finden sich in ihm vor allem zahlreiche Hefen, aber auch viele Bakterienarten.

¹) Centralbl. Bakt. **13**, 129.

Über die Rolle, welche besonders letztere spielen, ist man noch recht im unklaren. Nach Boutroux's 1) Ansicht ist die Brotgärung mittelst Sauerteigs eine normale alkoholische Gärung, durch die Hefen hervorgerufen. Diese Ansicht dürfte jedoch kaum haltbar sein. Dass bei der Brotgärung Alkohol 2) und Kohlensäure entstehen, ist allein nicht ausschlaggebend, da zahlreiche Bakterien dieselben Produkte liefern und zwar gerade aus den hier in Betracht kommenden Materialien, dem Dextrin und der Stärke³). Hefen finden jedoch im Mehlteig verhältnismässig wenig direkt vergärbares Material. Dazu kommt, dass in einzelnen Fällen geradezu die Wirkung von Hefen ausgeschlossen war, denn, wie Marcano4) berichtet, benutzte man in Venezuela einen Sauerteig, welcher überhaupt keine Hefen enthielt. Nach Jago⁵) findet in Schottland das sogenannte "Germ" Verwendung, welches aus Würze und Hopfen bereitet wird, welchem man Mehl zugibt. Dieses Präparat soll sehr reich an Milchsäurebakterien sein.

Wenn man nun auch nicht so weit gehen darf, wie Lehmann⁶), welcher die Brotgärung ausschliefslich dem von ihm entdeckten Bacillus levans zuschreibt, einer den Coliarten nahestehenden Art, welcher Kohlensäure und Wasserstoff liefert, so ist doch sicher, daß

¹⁾ C. R. 113, 203. — ²⁾ Moussette, C. R. 96, 1865; Aimé Girard, C. R. 101 (1885), 601; Chicaudard, C. R. 96, 1585. — ³⁾ Fitz, Berl. Ber. 1877, S. 262. — ⁴⁾ C. R. 96, 1733; 97, 1070. — ⁵⁾ The brewer's guardian 1890. — ⁶⁾ Centralbl. Bakt. 15, 350.

die Bakterien bei dieser Gärung eine große Rolle spielen, sei es direkt oder indirekt.

Ein von Popoff¹) beschriebener Gärungserreger des Sauerteigs bildet einen ovalen Bacillus, welcher besonders saure Nährsubstrate liebt und außer Milchsäure Gase bildet. Peters²) fand Spaltpilze, welche durch ihre Fähigkeit, Stärke zu lösen, ausgezeichnet waren, außerdem aber Milchsäure und Essigsäure bildeten. Es scheint beinahe, als ob in der stärkelösenden und verzuckernden Eigenschaft die Hauptrolle der Sauerteigbakterien liege. Die Verbreitung diastatischer Fermente in Bakterien ist ziemlich groß; Hüppe3) wies solche in Milchsäurebakterien, Wortmann4) in Fäulnisbakterien, Vignal5) in Kartoffelbacillen, Cavazzani⁶) in aus Stärkekleister isolierten Arten nach. Nach Villiers7) Angaben wird Stärkekleister von dem Bacillus amylobacter (Buttersäurebakterien) lebhaft verflüssigt, wobei sich Dextrine und eine krystallinische Substanz $C_{12} H_{20} O_{10} + 3 H_2 O_{10}$, das Cellulosin, bilden sollen. Pathogene Bakterien sind von Fermis) auf ihr diastatisches Vermögen untersucht worden.

Es ist also bei der Brotgärung nicht ausgeschlossen, wird vielmehr durch manche Tatsachen wahrscheinlich, daß auch hier eine Symbiose zwischen Hefen und

¹) Ann. Past. 10, 674 (1896). — ²) Bot. Ztg. 1889, S. 25, 26, 27. — ³) Mitteil. aus der Ges. A. 2. — ⁴) Zeitschr. physiol. Chem. 7, 287. — ⁵) Deutsche med. Wochenschr. 89. — ⁶) Centralbl. Bakt. 13, 587. — ⁶) C. R. 112, 435, 536. — ⁶) Centralbl. Bakt. 7, 469.

Bakterien vorliegt. Ein mit dem Bacillus levans allein vergorener Brotteig soll nach Schrank¹) des angenehmen Brotgeschmackes ermangeln.

Am Schluss dieses Abschnittes sei auf eine nicht gerade sehr häufig auftretende Brotkrankheit hingewiesen, welche unter dem Namen des "Fadenziehens" bekannt ist. Dabei erweicht das Brot und läfst sich zu langen Fäden ausziehen, wobei gleichzeitig ein übler Geruch und Geschmack auftritt. Nach Uffelmann²) ist häufig der gewöhnliche Kartoffelbacillus Bacillus mesentericus vulgatus die Ursache dieser Erscheinung. Laurent beschrieb einen Bacillus panificans, welchem ähnliche Wirkungen zukommen sollen. Jukenack3) hat den Bacillus mesentericus fuscus in die Literatur eingeführt, welcher aus Mehl stammt und angeblich die Backofenhitze überdauert. Vogel4) endlich isolierte aus fadenziehendem Brote zwei zu den Kartoffelbacillen gehörende Mikroben, den Bacillus mesentericus panis viscosi I und II (Tafel V, 1).

Die schleimige Gärung.

In zuckerhaltigen Säften, in Pflanzeninfusen, Most, Milch tritt bisweilen eine eigentümliche Erscheinung auf, welche in einem Dick- und Schleimigwerden besteht, so daß nicht selten die Flüssigkeit zu langen zähen Fäden ausgezogen werden kann. Versetzt man

¹⁾ Chem. Centralbl. 97 b, 48. — 2) Centralbl. Bakt. 8, 481. — 3) Zeitschr. f. Untersuch. von Nahrungs- u. Genussmitteln 10 (1899). — 4) Zeitschr. Hyg. 26 (1897).

eine solche Flüssigkeit mit Alkohol, so scheidet sich eine schmierige oder fadenziehende Substanz aus. So fand bereits Kirchner¹), daß bei der Gärung von Runkelrübensaft Mannit und Schleim entstehen. Aus 38 Pfund Runkelrüben erhielt er nach sechs Tagen 64 g Mannit und einen durch Alkohol fällbaren Schleim, welcher, in Wasser gelöst, mit Bleiessig gefällt und wieder mit Schwefelwasserstoff zerlegt, nach dem Eindampfen eine glasige Masse von der Zusammensetzung des arabischen Gummis zeigte.

Pasteur²) hat zuerst genauere Studien über diese schleimige Gärung gemacht, und von ihm ist bereits darauf hingewiesen worden, daß dieselbe durch die Tätigkeit bestimmter Mikroben bewirkt werde. Solche Gärungserreger konnte er, wenn auch nicht in Reinkultur im jetzigen Sinne, aus Wein isolieren; in gesunden Wein gebracht, bewirkten sie auch hier schleimige Gärung. Der Vorgang bestand in einer Zersetzung des Traubenzuckers, welcher in Wasserstoff, Kohlensäure, Mannit und eine Gummiart übergeführt wurde, so daß hier, wenigstens bezüglich letzterer Substanz, eine durch Bakterien bewirkte Synthese vorlag. Pasteur ermittelte auch die Gewichtsverhältnisse dieses Vorgangs und fand sie annähernd ausdrückbar durch die Gleichung:

$$25 C_6 H_{12} O_6 = 12 C_6 H_{10} O_5 + 12 C_6 H_{14} O_6 + 6 C O_2$$
Gummi
Mannit.

¹) Ann. Chem. Pharm. 31, 337 (1839). — ²) Bull. soc. chim. 1861, S. 30.

Der ursprünglich gebildete Wasserstoff hatte jedenfalls dazu gedient, einen Teil der Glukose zu Mannit zu reduzieren.

Etwas anders drückt Monoyer¹) die Verhältnisse aus. Er nimmt zwei getrennte Vorgänge an und geht vom Rohrzucker aus:

- 1. $13 C_{12} H_{22} O_{11} + 12 H_2 O = 24 C_6 H_{14} O_6 + 12 C O_2$
- 2. $12 C_{12} H_{22} O_{11} = 12 C_{12} H_{20} O_{10} + 24 H_{2} O$ Gummi.

Über die Gärungserreger, welche Pasteur als Streptokokken bezeichnet, hat er nichts Näheres mitgeteilt.

Genauer ist von Kramer²) ein Mikrobe beschrieben worden, der Bacillus viscosus vini, welcher in saurer Glukoselösung, beispielsweise in nicht vollständig vergorenem Wein, Schleim produziert. Der Mikrobe ist 2 bis 6 μ lang und bildet oft Scheinfäden. Ein anderer, ebenfalls von Kramer isolierter Schleimbildner, der Bacillus viscosus sacchari, gedeiht nur in neutralen oder schwach alkalischen Medien und bildet hier sowohl, wie auf festen Nährböden, Möhren, Rüben und dergleichen, einen durchsichtigen Schleim, welcher durch Oxydation mit Salpetersäure in Oxalsäure übergeht. Er ist 5 μ lang und bildet Ketten von 50 und mehr Gliedern.

Über die Mannitgärung der Weine liegen ferner vor Arbeiten von G. Basile³), Gayon und Dubourg⁴),

¹⁾ Thèse pour le doctorat en médecine, Strasbourg 1862. — 2) Monatsh. Ch. 10, 467. — 3) Sulla presenza della mannite in un vino da Faglio (Atti dell' accademia Gioenia di sc. nat. Catania 1889). — 4) Ann. Past. 1894.

E. de Cillis¹) u. a. Bakteriologisch ist diese Gärung verfolgt worden von Vittorio Peglion²). Er fand in kranken Weinen eine Bakterienart von kolonförmigem Aussehen, den Essigsäurebakterien ähnelnd, welche mit Pepton versetzten Most rasch unter Mannitbildung vergor, ohne daß sich Schleim bildete. Es ergibt sich hieraus, daß die Mannitgärung zwar vielfach mit Schleimbildung verbunden ist, daß sie aber nicht notwendig zur Erzeugung des letzteren Veranlassung geben muß. Von diesen Bakteriengärungen sind andere Vorkommnisse von Schleimigwerden des Weins zu trennen, bei denen Hefen die Ursache dieser Erscheinung sind [Meissner³)].

Nach Kramer sind Saccharose, Glukose, Lävulose, Laktose und Stärke der schleimigen Gärung zugänglich, das dabei entstehende gummiartige Kohlehydrat hat die Zusammensetzung (C₆ H₁₀ O₅)_x. Durin⁴) wollte es direkt als Cellulose ansehen, dagegen hat Béchamp⁵) dafür einen besonderen Namen "Viscose" gewählt. Bei der Vergärung von Invertzucker soll nach Horsin-Déon⁶) zuerst die Fruktose angegriffen werden.

Die meisten dieser Angaben sind insofern mit Vorsicht aufzunehmen, als fast überall mit unbestimmten Gemischen von Bakterien gearbeitet worden ist, unter denen sich ohne Zweifel nicht nur eine größere Anzahl verschiedener Schleimbildner finden, sondern die auch die Vorgänge in ganz unkontrollierbarer Weise kom-

¹) Nuova Rassegna di Catania 1894. — ²) Centr. Bakt. (2) 4, 473 (1898). — ³) Ebenda 1899 (2), S. 232. — ⁴) Zeitschr. Zuckerind. 26, 752. — ⁵) C. R. 93, 78. — ⁶) Zeitschr. Zuckerind. 29, 974.

pliziert haben. Gerade deshalb verdienen die Arbeiten von Ritsert¹) Beachtung, weil er sein aus Digitalisinfus isoliertes Bacterium gummosum in Reinkultur verwendet hat. Dasselbe, welches nur in Rohrzuckerlösungen Schleim bildet, besteht aus Stäbchen, etwa dreimal so lang als breit, unbeweglich, meist zu zweien oder dreien vereinigt, mit endogenen Sporen. Es ist ein Anaerobier. In Lösungen von

2,5 Proz. Rohrzucker bildet es nach sechs Tagen 1,2 g Gummose

10	"	"	22	27	22	22	22	4,1 "	"
20								5,5 "	12
30		"						6,5 "	22
40		"						2,4 "	
60								0 "	

Bis 30 Proz. Zucker nimmt also die Schleimbildung zu, von da wieder ab.

Ferner hat Bräutigam²) einen, wie es scheint, recht verbreiteten Schleimbildner unter dem Namen Micrococcus gelatinogenus beschrieben, den er aus der Luft isolierte. Ob er in irgend einem Verhältnis zu dem Ritsertschen steht, ist unbekannt. Er soll außer Gummi auch Milchsäure erzeugen.

Aus Digitalisabkochungen kultivierte Happ^3) einen "Bacillus gummosus", der 5 bis 7,5 μ lang und 0,6 bis 2 μ breit war. In älteren Kulturen zeigt er Clostridiumformen. Er ist eigenbeweglich, doch hört die Bewegung bald auf. Ferner fand Happ in Senegainfus einen Micrococcus gummosus von 0,4 μ Durch-

¹⁾ Chem. Centralbl. 1892, S. 236. — 2) Chem. Ztg. 15, 230. — 3) Bakt. u. chem. Unters. über die schleimige Gärung, Basel 1893.

messer, welcher dem von Bräutigam beschriebenen sehr ähnlich ist, sich aber durch den Verlauf der Gärung unterscheidet. Von dem Bacillus wird nur aus Rohrzucker Schleim gebildet, von dem Micrococcus auch aus Maltose. Als Nebenprodukte treten auf Mannit, Milchsäure, Buttersäure, Kohlensäure.

Ganz neuerdings hat Schardinger¹) über einen aus unreinem Trinkwasser isolierten Mikroben berichtet, welcher Ketten bildet, unbeweglich ist, keine Sporen zu bilden scheint und in mit kohlensaurem Kalk versetzten Lösungen von Rohrzucker, Invertzucker, Dextrose, Lävulose, Milchzucker, Maltose unter Entwickelung von reichlichen Mengen Wasserstoff Gärung erzeugt. Dabei bilden sich Essigsäure, 1-Milchsäure, Alkohol, Bernsteinsäure und ein Schleimstoff, der durch Oxydation in Schleimsäure übergeht. Der Bacillus gehört zu der Gruppe des Aerogenes, und es mag hier auf bereits früher bekannt gewordene Versuche des Verfassers hingewiesen sein, welche weiter unten angeführt sind.

Zu den aus Milch isolierten, in Rohrzucker Schleim bildenden Bakterien gehört auch der von Boekhout²) beschriebene Streptococcus hornensis, von dem ebenfalls noch die Rede sein wird.

Auch in Würzen und Bieren ist die Erscheinung des Schleimigwerdens wohlbekannt. Außer Mikrokokken fand van Laer³) in solchen Bieren auch Stäbchen-

¹⁾ Centralbl. Bakt. 1902, S. 144, 175. — 2) Ebenda 1900, S. 161. — 3) Note sur les fermentations visqueuses. Mém. publié par l'ac. royale de Belgique 43, 1889.

bakterien, welche sich leicht in den Gärräumen, der Luft und allen Gefäsen verbreiten. Besonders diejenigen Biere sind der Krankheit ausgesetzt, welche sehr stickstoffreich sind. Hier soll der Schleim aus einer stickstoffhaltigen und einer stickstofffreien Substanz bestehen.

Eingehende Studien über einen Organismus, welcher in englischen Bieren das Schleimigwerden erzeugt, hat Heron 1) angestellt. Es ist dies ein Coccus von besonderer Kleinheit, welcher durch eigentümliche Anschwellungen und Einschnürungen das Aussehen einer Sarcine annehmen kann. Durch weitere Veränderungen treten rosenkranzähnliche Gebilde auf. Bier, welches durch diesen Organismus schleimig geworden, hat fast sämtliche Säure verloren und einen widerlichen Geschmack angenommen. Auffallend ist, dass der Mikrobe allein in Bier keine Schleimbildung erzeugen kann, sondern erst in Gemeinschaft mit Hefe. Als Mittel gegen den Pilz wird Vermehrung der Säure und Verwendung von mehr Hopfen empfohlen. Übergehung verschiedener anderer, wenig bekannter, aus schleimigen Bieren isolierter Mikroben sei hier nur noch der Pediococcus viscosus genannt, der nach Lindner bisweilen das Schleimigwerden des Weißbieres verursacht.

In schleimiger Tinte ist von Hery²) ein großer, Kapseln bildender Bacillus aufgefunden worden. Besonders aus Campecheholz bereitete Tinten sollen dem

¹) Diary for the Brewing Room 1899. — ²) Centralbl. Bakt. **11**, 690.

Schleimigwerden ausgesetzt sein. In den meisten Fällen wird man in solchen Tinten den Schleim lediglich aus dem Mycel von Schimmelpilzen bestehend finden.

Zum Teil gänzlich verschieden von den bisher betrachteten Erscheinungen ist das Dick-, Zähe- oder Schleimigwerden der Milch aufzufassen. Sie verdankt diese Krankheit nicht ausschliefslich einer Vergärung des Zuckers, sondern auch einer mehr oder weniger starken Veränderung der Eiweifskörper. Hier tritt endlich auch ein Schleimigwerden durch starke Anschwellung der Bakterienmembranen auf, eine Erscheinung, welche uns später noch in anderen Fällen beschäftigen wird.

Zu den aus Milchzucker Schleim bildenden Bakterien gehört eine von Leichmann¹) untersuchte Stäbchenart, die sich durch Kapselbildung auszeichnet. Sie zerlegt Milchzucker unter Erzeugung von Schleim in Milchsäure und etwas Alkohol. Auch die von Schmidt-Mühlheim²) beschriebenen kleinen stark lichtbrechenden, kokkenartigen Organismen, welche in Albumin- und Kaseïnlösungen keine Gärung, in Milchzucker, Rohrzucker, Traubenzucker, Mannit dagegen Schleimbildung erregen, gehören hierher. Aus vergorener Milchzuckerlösung konnte durch Alkohol eine klebrige Masse gefällt werden, die sich in Wasser wieder zu einem trüben, fadenziehenden Liquidum

¹) Landwirtschaftl. Versuchsstation 43, 373. — ²) Pflüg. Arch. 27, 490.

löste, welches alkalische Kupferlösung reduzierte und stickstoffhaltig war.

Es ist ferner zu dieser Kategorie von Schleimbildnern zu zählen der Bacillus lactis aërogenes, welcher nach des Verfassers¹) Versuchen in Milchzuckerlösungen einen Schleim bildet, welcher die Eigenschaften eines Galactans zeigt, da es durch Oxydation in Schleimsäure übergeführt werden konnte. Aufserdem bildet sich bei der Gärung Essigsäure und Bernsteinsäure. Derselben Gärung unterliegt die Galaktose, nicht aber die Glukose.

Zweifelhaft ist, ob der von Löffler²) aus Milch gezüchtete Bacillus lactis pituitosi die fadenziehende Substanz aus Milchzucker oder Kaseïn erzeugt.

Zu den die Eiweißkörper der Milch verändernden Schleimbildnern gehört dagegen der von Adametz³) beschriebene Bacillus lactis viscosus, welcher einem Bache in der Nähe Wiens entstammte. Er stellt kurze kokkenähnliche Stäbchen von 0,4 bis 0,7 μ Durchmesser vor. In Milch geimpft, macht er dieselbe schleimig und fadenziehend; nach vier bis sechs Wochen wird dieselbe zäh wie Honig und läßt sich zu meterlangen Fäden ausziehen. Dabei wird der Milchzucker wenig verändert, sondern das Kaseïn, doch ist die Umwandlung noch nicht mit Bestimmtheit aufgeklärt.

Zweifelhaft ist, ob der von Weigmann⁴) isolierte Micrococcus hierher gehört, welcher die Ursache der

¹⁾ O. Emmerling, Berl. Ber. 33, 2478 (1900). — ²⁾ Berl. klin. Wochenschr. 87, 631. — ⁸⁾ Milchztg. 1889, Nr. 48 und Centralbl. Bakt. 9, 689. — ⁴⁾ Milch-Ztg. 1889, Nr. 50, S. 982.

sogenannten "langen Wei", der fadenziehenden Molke, ist, die bei der Bereitung des Edamer Käses Verwendung findet. Er ist von Scholl¹) Streptococcus hollandicus genannt worden. Ausführliches über diesen Mikroben teilt Goethart²) mit.

Die sogenannte schwedische Langmilch wird nach Gerda Troili-Petersson³) durch die Lebenstätigkeit eines unbeweglichen, fakultativ anaeroben Kurzstäbchens, des Bacterium lactis longi, hervorgebracht, welches sich auf den Blättern der Drosera longifolia findet.

Als fadenziehende, wahrscheinlich hierher gehörende Milchbakterien seien noch genannt der Duclauxsche Actinobacter du lait visqueux, der von Guillebeau in der Milch mastitiskranker Kühe gefundene Bacillus c, der Micrococcus Freudenreichii (Tafel V, 2) und das Bacterium Hessii.

Im menschlichen Harn entdeckten als Ursache des Schleimigwerdens Malerba und Sanna-Salaris⁴) eine Bacterium gliscrogenum genannte Bakterienart. Auch in Peptonlösungen bewirkt dieser Organismus Schleimbildung. Der Schleim scheint zu den Eiweifskörpern zu gehören.

Leukonostok und ähnliche Schleimbildner.

In Zuckerfabriken resp. Melassebrennereien tritt nicht selten erheblicher Schade durch die Entwickelung

¹⁾ Die Milch, Wiesbaden 1891. — 2) Kochs Jahresber. 1897, S. 194. — 3) Ebenda 1899, S. 202. — 4) Rendiconto dell'Acc. delle scienze fisiche e matematiche 1888 und Zeitschr. f. physiol. Chem. 15, 539.

großer Gallertmassen, verbunden mit Veränderungen des Zuckers, ein. Am bekanntesten ist das Auftreten des sogenannten Froschlaichpilzes Leuconostoc mesenterioides, welcher zuerst von Jubert1) aufgefunden und genauer von Cienkowski2) und van Tieghem3) untersucht worden ist. Letzterer nannte den Pilz wegen seiner Ähnlichkeit mit der grünen Alge Nostok "weißen Nostok" oder Leukonostok. Den Beinamen mesenterioides erhielt er wegen des gekröseähnlichen Aussehens seiner Gebilde. Der Mikrobe hat jedoch nichts mit Algen zu tun, sondern gehört zu den Kokken, welche meist als Diplokokken auftreten, wie durch die Untersuchungen Zopfs4) bewiesen ist. Diese Kokken umgeben sich in Zuckerlösungen mit einer starken Gallerthülle. Dieselbe besteht nach Scheibler 5), welcher sie zuerst für ausgetretenes Rübenplasma gehalten hatte, aus einem Kohlehydrat aus der Klasse der Gummiarten und zwar aus Dextran. Besonders scheinen unreife oder stark mit Stickstoff gedüngte Rüben das Auftreten des Pilzes zu begünstigen (Herzfeld6). Von Liesenberg und Zopf, welche nachwiesen, dass derselbe auch in den Rohrzuckerfabriken Javas zu Hause ist, wurde die interessante Tatsache festgestellt, dass zwei verschiedene Wuchsformen des

¹) Journ. des fabricants de sucre 1875. — ²) Die Gallertbildung des Zuckerrübensaftes. Charkow 1878. — ³) Sur la gomme de sucrerie. Ann. sc. nat. 6, t. 7. — ⁴) Beiträge zur Physiologie und Morphologie niederer Organismen, Heft I, 1892. — ⁵) Zeitschrift f. Zuckerind. 24, 309. — ⁶) Zeitschr. Zuckerind. d. Deutsch. Reichs 1891, Nr. 44.

Mikroben existieren. Auf zuckerfreien Nährböden wächst er nämlich in Streptokokkenform ohne Schleimhülle, welche sich nur auf zuckerhaltigen bildet, und zwar nur in Gegenwart von Rohrzucker und Traubenzucker. Milchzucker, Maltose, Dextrin werden zwar angegriffen, geben aber nicht zu der Gallertbildung Veranlassung. Rohrzucker wird invertiert, und hierin besteht die Gefahr für die Zuckerfabriken, danach unter Gas- und Säurebildung vergoren. Die Säure besteht aus Milchsäure¹). Infolge seiner starken Hülle ist der Pilz recht widerstandsfähig, feuchte Hitze tötet ihn erst bei etwa 85°, trockner Hitze widersteht er selbst bei 100° mehrere Minuten. Dagegen hört bereits bei 40 bis 43° sein Wachstum auf, man kann daher seine Entwickelung durch Einhalten dieser Temperatur beim Arbeiten verhindern.

Der bereits oben erwähnte Bacillus hornensis, welcher aus Milch isoliert wurde, findet sich auch in Wasser und auf Pflanzen. Er bildet aus Rohrzucker eine schleimige Masse, jedoch nur in Gegenwart von Peptonen; für die Zuckerfabrikation ist er danach wenig von Bedeutung. Dasselbe ist der Fall mit einem gelegentlich auftretenden, von Koch und Hosaeus?) beschriebenen Bacterium pediculatum, welches aus Stäbchen besteht, deren eine Seite Gallerte abscheidet, welche eine Art Fuß oder Stiel bildet, daher der Name. In Reinkultur ist dieser Pilz nicht erhalten worden.

¹⁾ Winter, Deutsche Zuckerind. 18, 1585. — 2) Centralbl. Bakt. 16, 225.

Dem Leukonostok nahe steht der Ascococcus Billrothii, der nach Zopf aus Zucker gummiartige Substanzen erzeugt, wobei als Nebenprodukt Buttersäure entsteht.

Endlich hat Glaser¹) unter dem Namen Bacterium gelatinosum eine lebhaft bewegte Bacillenart beschrieben, welche bei 40 bis 50° schon nach wenigen Stunden in Rübensäften Gas- und Gallertbildung hervorruft, aber im Gegensatz zu Leukonostok sich nicht in zehnprozentiger Melasselösung entwickelt.

Die sogenannte Rübengummosis soll nach Busse²) durch einen 1,5 bis 1,7 μ langen und 0,7 bis 0,8 μ breiten, beweglichen Bacillus bewirkt werden, den er aus mit der Krankheit behafteten Rüben isolierte.

Auch bei Zuckerrohr tritt die Krankheit der Gummosis auf, doch scheint hier ein anderer Mikrobe tätig zu sein, den Cobb³) kultivierte und Bacillus vascularum nannte, weil er die Gefäßbündel der Pflanze befällt und die Absonderung eines gelben, zähen Schleimes hervorruft.

In allen diesen Fällen, sei es nun, daß die Gallertmassen als Zellmembranen der Pilze anzusehen sind, oder daß die Gummiart in der Flüssigkeit gelöst bleibt, wird dieselbe aus Zucker gebildet und verdankt ihre Entstehung einer synthetischen Wirkung spezifischer Mikrobenarten. Solchen synthetischen Arbeiten sind wir schon wiederholt begegnet, sie sind überhaupt

 $^{^{1}}$) Centralbl. Bakt. 1895 (II), S. 879. — 2) Ebenda 1897 (II), S. 680. — 3) Ebenda 1895, S. 41.

bei Gärungsprozessen nichts Seltenes. Hoppe-Seyler¹) hat schon frühzeitig beispielsweise auf die Entstehung fetter Säuren und Alkohole, wie Capronsäure und Hexylalkohol, bei der Fäulnis des Glycerins hingewiesen. Ebenso ist die Entstehung von Buttersäure resp. Butylalkohol aus Milchsäure aufzufassen.

Die Buttersäuregärung.

Wenn man nach den alten Rezepten der Milchsäuregewinnung Zucker mit saurer Milch, Kreide und Käse versetzte, geschah es wohl nicht allzu selten, daß die gewünschte Milchsäurebildung ausblieb und dafür eine andere Säure, die Buttersäure, entstand 2). Der Lage der biologischen Forschung entsprechend hat man sich über diesen rätselhaften Vorgang keine Rechenschaft geben können, bis auch hier wieder Pasteur3) in bahnbrechender Weise die nötigen Aufklärungen gab, indem er feststellte, dass bei dieser Buttersäurebildung ebenfalls eine Gärung vorliege, welche jedoch in zwei Phasen verlaufe. Zunächst entsteht in normaler Weise Milchsäure, diese, in Form ihres Kalksalzes, unterliegt aber der Tätigkeit anderer in Milch resp. Käse vorhandener Bakterien und geht in Butter-Die spezifischen Buttersäurefermente säure über. Pasteurs, welche später auch von Cohn4) untersucht wurden, werden als lange, ziemlich dicke Stäbchen

¹) Zeitschr. f. phys. Chem. 3, 351. — ²) Pelouze u. Gelis, Ann. 47, 241. — ³) C. R. 45, 913 (1857); 52, 342; 53, 344. — ⁴) Beiträge zur Biologie der Pflanzen II, 1, 1872, S. 172.

beschrieben, ohne daß es möglich ist, zu entscheiden, welchem der heute bekannten Buttersäurepilze sie entsprechen; mit Wahrscheinlichkeit sind sie mit dem später zu besprechenden Beyerinckschen Granulobacter lactobutyricum identisch.

Abgesehen von den erwähnten Verdiensten Pasteurs haben seine Untersuchungen besonders dadurch so hervorragendes Interesse gehabt und behalten, daß sie die Grundlage der Lehre von der Anaerobiose bilden, indem nachgewiesen wurde, daß gewisse Organismen ohne Sauerstoff leben und weitgehende chemische Spaltungen bewirken können.

Eine neue Form von Buttersäurebakterien gelangte durch die Arbeiten Prazmowskis¹) zur Kenntnis. Sie wurde Bacillus amylobacter oder Clostridium butyricum genannt, weil die ursprünglichen Stäbchen bei der Sporenbildung in ganz sauerstofffreien Medien zu spindelförmigen Gebilden anschwellen ($\varkappa \lambda \omega \sigma \tau \eta o =$ die Spindel). Dieser exquisit anaerobe Pilz gedeiht besonders gut in Milch, welche durch Milchsäuregärung schwach sauer geworden ist. Daß sich unter dieser Clostridiumart jedenfalls eine Anzahl ähnlicher, aber differenter Pilze verbergen, wird noch näher erörtert werden.

Im Jahre 1880 hat A. Fitz²) milchsauren Kalk durch Buttersäurebakterien vergoren, welche er für identisch mit den Pasteurschen hielt; auch hier ist

¹) Über d. Entwickelungsgeschichte und Formentwickelung einiger Bakterien. Leipzig 1880. — ²) Berl. Ber. 1880, S. 1307.

es fraglich, ob reine Gärungserreger vorlagen. Fitz war der erste, welcher sein Augenmerk auf die dabei entstehenden Nebenprodukterichtete; er fand als solche Äthyl- und Butylalkohol, Propionsäure und Valeriansäure.

Der Nachweis, daß das von Prazmowski beschriebene Clostridium kein einheitlicher Pilz sei, gelang im Jahre 1887 Gruber¹), indem er daraus drei Arten isolierte; leider beschränken sich seine Angaben auf morphologische Untersuchungen. Zwei seiner Pilze waren Anaerobier, der dritte vegetierte zwar bei Sauerstoffabwesenheit, gedieh jedoch besser bei Luftzutritt und bildete nur unter dieser Bedingung Sporen. Alle drei sollen aus Zucker Buttersäure und Butylalkohol erzeugen.

In Milch hatte schon mehrere Jahre früher Hüppe²) einen Buttersäurepilz entdeckt, ein schlankes Stäbchen, welches mittelständige Sporen bildet, bei Sauerstoffabwesenheit wächst und Gelatine verflüssigt. Dieser Bacillus butyricus führt milchsauren in buttersauren Kalk über. Im System scheint er zu der Gruppe der Heubakterien zu gehören. Diese Tatsache und der Umstand, daß man zur Einleitung einer Buttersäuregärung vielfach Heuwaschwasser verwendet hat, ist wohl der Grund gewesen, daß man noch jetzt in Lehrbüchern den gewöhnlichen Heubacillus Bacillus subtilis als Buttersäurepilz aufgeführt findet, ein Irr-

¹) Centralbl. Bakt. I, 1887, S. 367. — ²) Mitteil. aus d. Gesundh.-A. 2, 353 (1884).

tum, der in der weiteren Betrachtung noch zur Sprache kommen wird.

Ferner vermehrte Liborius¹) die Kenntnis der Buttersäurefermente durch das aus Erde resp. Kuhexkrementen gewonnene Clostridium foetidum, lebhaft bewegliche Stäbchen mit Sporen; außerdem machte er einen Bacillus polypiformis und einen Bacillus muscoides bekannt. Ersterer bildet Sporen, welche fast die ganze Zelle ausfüllen, im Gegensatz zu dem Clostridium foetidum verflüssigt er Gelatine nicht. Der Bacillus muscoides zeigt endständige Sporen. Die Kolonien sind moosartig verästelt.

Während diese beiden letzten Pilze keine ausgesprochenen Buttersäurefermente sind, gilt dies in hervorragendem Grade von einem von Botkin²) in Milch gefundenen obligaten Anaerobier, der sich auch in Erde, Wasser u. s. w. reichlich findet und sich am besten aus Milch isolieren läßt. Wenn dieselbe nämlich gekocht und, in fest verschlossene Flaschen gefüllt, bei 37° gehalten wird, so tritt eine sehr lebhafte Buttersäuregärung ein, deren gasförmige Produkte nicht selten die Flaschen zertrümmern. Der sporenbildende Bacillus trägt die Sporen meist in der Mitte, charakteristisch für ihn ist die Fähigkeit, Stärke zu verzuckern.

Die Angaben Botkins und später Flügges³) über die weite Verbreitung dieses Bacillus butyricus

 $^{^{1}}$ Zeitschr. Hyg. 1, 160. — 2) Ebenda 11, 4. — 3) Ebenda 17, 289.

Botkin sind nicht ohne Widerspruch geblieben. Schattenfroh und Grafsberger¹) konnten in Milch, die nach der angegebenen Weise behandelt war, den Bacillus nicht finden, es trat zwar Gärung ein, sie war jedoch durch andere Buttersäurepilze hervorgerufen. Ob danach der Botkinsche Buttersäurepilz als Art bestehen bleibt, müssen neue Untersuchungen lehren. Viele Eigenschaften mit ihm gemein hat ein von Perdrix²) aus Pariser Leitungswasser isolierter Bacillus amylozymicus (Bacille amylozyme), welcher seinem Namen entsprechend Stärke wie der Botkinsche mittelst eines Enzyms verzuckert. Der Zucker wird hierauf vergoren, und zwar glaubt Perdrix den Vorgang ausdrücken zu können durch die Gleichung:

$$\begin{array}{l} 56 \ \mathrm{C_6 \, H_{12} \, O_6 \, + \, 42 \, H_2 \, O} \, = \, 156 \, \mathrm{H_2 \, + \, 114 \, C \, O_2} \, + \, 39 \, \mathrm{C_2 \, H_4 \, O_2} \\ + \, 36 \, \mathrm{C_4 \, H_8 \, O_2}. \end{array}$$

Wenn Perdrix auch den nebenher entstehenden Äthyl- und Amylalkohol in die Gleichung eingeführt hätte, so wäre sie nur noch etwas komplizierter geworden. Etwas einfacher gestaltet sich die Gleichung schon in älteren Gärungen, nämlich:

$$46 C_6 H_{12} O_6 + 18 H_2 O = 112 H_2 + 94 C O_2 + 15 C_2 H_4 O_2 + 38 C_4 H_8 O_2,$$

bis endlich nach längerer Zeit die Menge der Produkte den normalen Verhältnissen

$$C_6 H_{12} \, O_6 = 2 \, H_2 \, + \, 2 \, C \, O_2 \, + \, C_4 \, H_8 \, O_2$$
 entspricht.

¹) Centralbl. Bakt. 5, 209, 702 (1899). — ²) Ann. Past. 5, 287 (1891).

In dem alten Material für Buttersäuregärungen, Rohrzuckerlösungen mit Weinsäure und Käse versetzt, wies Kedrowski¹) zwei Bakterienarten nach, welche kräftig Buttersäure erzeugten. Die eine soll große Ähnlichkeit mit den Pasteurschen resp. Prazmowskischen Pilzen haben, die andere wächst schneller und verflüssigt Gelatine. Der Nachweis der Buttersäure ist hier übrigens in recht unvollkommener Weise geführt worden.

Die Angaben Vandeveldes²) wie die von Fitz³), daß der Bacillus subtilis Buttersäuregärung hervorrufe, sind durch die Arbeiten E. Buchners widerlegt. Man weiß jetzt, daß der Bacillus subtilis kein Gärungserreger ist, und daß beide Autoren andere Pilze unter den Händen gehabt haben müssen. Dagegen gehört in die Gruppe der Heubacillen ein vom Verfasser⁴) aus Kuhdünger isolierter Bacillus, der Bacillus boocopricus (Tafel VI, 2). Derselbe ist durch seine Eigenschaft ausgezeichnet, Gelatine nicht zu verflüssigen und Glycerin in Buttersäure überzuführen.

Da die Kenntnis der Buttersäurefermente eine sehr unvollkommene war und vielfach Verwechselungen vorkamen, hat sich Beyerinck⁵) der dankbaren Aufgabe unterzogen, eine Sichtung durch neue Untersuchungen vorzunehmen. Dieselben beschränken sich jedoch auf die Clostridien bildenden eigentlichen Butter-

¹⁾ Zeitschr. Hyg. 16, 449. — 2) Zeitschr. f. phys. Chem. 8, 367. — 3) Berl. Ber. 11, 53. — 4) O. Emmerling, Berl. Ber. 29, 2726. — 5) Koninklijke Akademie van Wetenschapen. Amsterdam 1893.

säurepilze. Zwei derselben isolierte er aus Maische, wohin sie mit den Getreidekörnern gelangen; eine dritte Form ist der Pilz, welcher milchsauren Kalk in Buttersäure überführt, eine vierte ist kein eigentlicher Buttersäureerreger, sondern bildet Butylalkohol¹). Die beiden ersten sind strenge Anaerobier. Bei Sauerstoffanwesenheit bilden sie lebhaft bewegte Stäbchen, welche bei Sauerstoffausschluß Gärung erregen, dabei zu Clostridien anschwellen und sich mit Granulose füllen, welche sich durch Jod blau färbt. Diese Eigenschaft, Granulose zu bilden, hat Beyerinck veranlaßt, diese Gattung "Granulobacter" zu nennen. Die in den Clostridien entstehenden Sporen sind sehr widerstandsfähig und können ohne Schaden einige Minuten auf 100° erhitzt werden. Die drei Arten sind:

1. Granulobacter saccharobutyricum, angeblich identisch mit dem Bacillus butylicus von Fitz, was indessen zweifelhaft erscheint. Er bildet das eigentliche Buttersäureferment, welches sich in Getreide, Gartenerde, Schlamm, überhaupt sehr weit verbreitet findet, aus Glukose und Maltose Buttersäure, Wasserstoff und Kohlensäure und in kleinen Mengen normalen Butylalkohol bildet. Man kann jedoch Zuckerlösungen mit Gartenerde sehr leicht in buttersaure Gärung versetzen, ohne unter Umständen auch nur eine Spur von Butylalkohol zu bekommen. Die Clostridien sind klein mit runden Sporen, mit Jod färben sie sich violett. Der Mikrobe verflüssigt Gelatine nicht.

¹⁾ Siehe die Bemerkung unter "butylalkoholische Gärung".

- 2. Granulobacter lactobutyricum vergärt milchsauren Kalk. Doch geht diese Eigenschaft älteren Kulturen leicht verloren; in diesen Fällen entsteht aus milchsaurem kohlensaurer Kalk.
- 3. Granulobacter polymyxa. Fakultativ anaerob, findet sich in Malzwürze und erzeugte weder Wasserstoff noch Buttersäure, sondern Kohlensäure und wenig Butylalkohol, stellt bewegliche Stäbchen dar, welche Clostridien bilden, die Granulose enthalten.

Statt der früheren Vorschrift ist zur Erzeugung von Buttersäure ein Rezept Beyerincks¹) sehr zu empfehlen, wonach eine fünfprozentige Traubenzuckerlösung mit 5 Proz. Fibrin versetzt und zum Kochen erhitzt wird. Während des Kochens infiziert man mit etwas Gartenerde. Die sogleich erkaltete Lösung hält man bei 37°, und wenn nach zwei Tagen Gärung eingetreten ist, neutralisiert man mit Natronlauge. So fährt man längere Zeit fort mit der zeitweiligen Neutralisation.

Sehr schön erhält man nach Beyerinck die Clostridienform des Granulobacter saccharobutyricum, wenn man statt Glukose in obigem Rezept Rohrzucker verwendet, 3 Proz. kohlensauren Kalk, 0,05 Natriumphosphat, 0,05 Magnesiumsulfat und 0,05 Kaliumchlorid zufügt.

Die bei der Buttersäuregärung entstehende Säure ist stets die normale. Zwar liegen einige Angaben vor, daß auch Isobuttersäure gebildet werde, indessen sind

¹⁾ Centralbl. Bakt. 2, 699.

diese Befunde zweifelhaft. Um die gebildete Säure nachzuweisen oder rein darzustellen, wird die angesäuerte Flüssigkeit destilliert, das Destillat mit Calciumkarbonat neutralisiert und aus der konzentrierten Flüssigkeit entweder das Silbersalz bereitet, oder das feste Salz mit Alkohol und Schwefelsäure behandelt, wobei der charakteristische Geruch des Buttersäureäthers auftritt. Sehr gut eignet sich zum Nachweis auch das Calciumsalz selbst, dessen kalt gesättigte Lösung beim Erwärmen Salz ausscheidet.

Der Vorgang bei der Gärung wird allgemein durch die Gleichung ausgedrückt

$$C_6 H_{12} O_6 = 2 C O_2 + 2 H_2 + C_4 H_8 O_2$$

worauf schon wiederholt hingewiesen worden ist. Die dabei auftretenden Nebenprodukte ändern an der Berechtigung dieser Formel nichts.

Außer den bisher betrachteten Buttersäurefermenten gibt es eine große Anzahl von Bakterien,
welche Buttersäure als Nebenprodukt erzeugen und
zwar aus den verschiedensten Materialien. Es treten
uns hier also dieselben Erscheinungen entgegen wie
bei der Milchsäure. Zu den Buttersäureerzeugern
gehören auch viele Fäulnispilze; da dieselben die
Säure jedoch aus Eiweißkörpern erzeugen, so sollen
sie in der folgenden Übersicht nicht mit aufgeführt
werden.

Es bilden Buttersäure aus:

Name der Bakterien	Neben- produkt	Autor			
1.					
Granulobacter saccharo- butyricum	$\left\{ egin{array}{ll} \mathrm{H_2,\ CO_2,} \\ \mathrm{Butylalkohol} \end{array} ight\} \ \mathrm{H_2,\ CO_2} \end{array}$	Beyerinck, s. o. Arloing, C. R. 101,			
fiebers	$\left\{ \begin{array}{c} {\rm CO_2}, \\ {\rm Milchs\"{a}ure} \end{array} \right.$				
" lupuliperda Bacillen der Kartoffel- nafsfäule	? CO ₂ (diverse fette)	Behrens Kramer, Lehrbuch 1, 143			
Vibrio cholerae Stickstoff assimilierende	Säuren, s. u. Milchsäure	Gosio, Arch. Hyg. 22, 1 Winogradsky C.B.			
Bodenbakterien (nicht Knöllchenbakterien)	Essigsäure	Winogradsky, C.R. 1894 Duclaux, Ann. Past 9, 811			
Amylobacter butylicum	$\left\{egin{array}{c} ext{Essigs\"aure} \ ext{Alkohol} \ ext{Butylalkohol} \end{array} ight\}$				
	Rohrzucker.				
Granulobacter saccharo- butyricum	siehe unter Glukose ?	{ Fitz, Berl. Ber. 11, 53, 1890			
Bakterien der Gartenerde	CO ₂ , H, Äthyl- und höhere Alkohole Essigsäure	Dehérain und Maquenne, C. R. 97,			
Amylobacter butylicum	Propionsäure/ wie bei Glukose	_			

Name der Bakterien	Neben- produkt	Autor							
3. Milchzucker.									
Staphylococcus pyogenes aureus	Alkohol Milchsäure	Lübbert, Biol. Spalt- pilzuntersuch.							
Ein Clostridium aus Käse	_	Burri, Centralbl. Bakt. (II) 3, 609							
4	. Stärke.								
Bakterien des Puerperal- fiebers	H ₂ , CO ₂	Arloing, s. Glukose							
Bacillus suaveolens	Alkohol Aldehyd Ameisens. Essigsäure wohlriech. Ester s. Glukose	Sclavo und Gosio, Biederm. 20, 419							
Ein dem Bacillus sub- tilis ähnlicher Spalt- pilz	?	Fitz, Berl. Ber. 1877, S. 282							
Bakterien der Kreide von Sens 1)	$\mathrm{CO}_2,\ \mathrm{H}_2,\ \mathrm{Essigs\ddot{a}ure}$	Béchamp, B. P. 7, 753							
Vor der Vergärung wird die Stärke stets hydrolisiert; über diastatische Enzyme in Bakterien ist unter Milchsäure bereits gesprochen worden.									
5. Glykogen.									

Bacillus orthobutylicus .

| CO₂, H₂, | Butylalkohol | Grimbert, Ann. Past. | 7, 353 (1893)

¹⁾ Béchamp hatte der Kreide die Eigenschaft eines Ferments zuerkannt, bis Champerland und Roux (C. R. 92, 1165) nachwiesen, daß dieselbe stets Bakterien enthalte. Béchamp nannte dieselben dann "Mikrozyma cretae".

Liebig hatte in seinen chemischen Briefen (4. Aufl., 1884) angegeben, daß zerkleinerte, mit Wasser bedeckte Leber bei 37° nach vier bis fünf Stunden Gasblasen entwickelt, die sich entzünden lassen, nach Pribram (Sitzungsber. Wien. Akad. 78, II, Oktober 1878) findet dabei eine Buttersäuregärung des Glykogens statt.

Name der Bakterien	Neben- produkte	Autor
6.	Glycerin.	
Bacillus butylicus	Äthylalkohol Butylalkohol Essigsäure Kapronsäure CO ₂ , H Trimethylen- alkohol	Fitz, Berl. Ber. 1876, S. 1348; 1878, S. 42; 1882, S. 878
Bakterien des Puerperalfiebers		Arloing, siehe unter Glukose
Bakterien d. blauen Eiters	Athylalkohol Butylalkohol Essigsäure Bernstein-	Fitz, Berl. Ber. 1878, S. 1893
Bacillus boocopricus Amylobacter butylicum	s. Glukose	Emmerling, ebenda 29, 2726
7.	Mannit.	
Bacillus butylicus	$\left\{egin{array}{c} ext{normaler} \ ext{Butylalkohol} \ ext{Milchsäure} \end{array} ight\}$	Fitz, Berl. Ber. 1882, S. 878
	Erythrit.	
Unbest. Bakterien aus Kuhdünger	Alkohol Bernsteins.	Fitz, Berl.Ber. 1878, S. 45

Name der Bakterien	Neben- produkte	Autor								
Gekochtes Heuwasch- wasser	Alkohol Essigsäure Bernstein- säure	Fitz, Berl. Ber. 1879, S. 475								
9.	. Quercit.									
Unbest. Bakterien	•	{ Fitz, Berl. Ber. 1878, S. 45								
10.	Sorbinose.									
Unbest. Milchsäureferment	Berthelot, Ann. chim. (III), 50, 350									
11. Arabinose.										
Bacillus orthobutylicus.	Grimbert, Ann. Past. 7, 353 (1893)									
12. Mil	chsaurer Ka	lk.								
Granulobacter lacto- butyricum	_	Beyerinck, s. o. Baginsky, Zeitschr. f. phys. Chem. 12,								
Bacillus lactis aerogenes	_									
" mesentericus vul-		Löffler, Berl. klin. Wchschr. 87, 34								
Bacillus liodermus		Ders., ebenda Ders., ebenda								
Bakterien aus Kuh- exkrementen	Essigsäure Bernstein- säure Kapronsäure	Fitz, Berl. Ber. 1878, S. 51								

Name der Bakterien	Neben- produkte	Autor						
13. Glycerinsaurer Kalk.								
Ein Mikrococcus aus Kuhdünger	Alkohol Essigsäure Ameisen- säure	Fitz, Berl. Ber. 1879, S. 474						
Ein birnförmiger Coccus aus Heu	Essigsäure Bernstein- säure Alkohol	>7						

Die butylalkoholische Gärung.

Die erste Beobachtung, daß bei Bakteriengärungen aus verschiedenen Materialien neben gewöhnlichem Alkohol auch Butylalkohol entsteht, wurde im Jahre 1876 von Albert Fitz¹) mitgeteilt. Setzte er zu einer Lösung von 100 Teilen Glycerin, 1 Teil Kaliumphosphat, 0,5 Teilen Magnesiumsulfat, 2 Teilen Pepsin in 2000 Teilen Wasser 20 Teile Calciumkarbonat und einen aus Kuhdünger isolierten Spaltpilz, so geriet die Flüssigkeit bei Bruttemperatur in lebhafte Gärung unter Kohlensäure- und Wasserstoffentwickelung, und aus der Flüssigkeit konnte er nach beendeter Gärung neben wenig Äthylalkohol bis 7,7 Proz. vom Glycerin an normalem Butylalkohol gewinnen. Daneben entsteht viel Buttersäure und Essigsäure, auch Capronsäure.

Auch Mannit²) konnte auf gleiche Weise in butylalkoholische Gärung versetzt werden, wobei neben Buttersäure auch Milchsäure entstand.

¹) Berl. Ber. 9, 1348. — ²) Ebenda 11, 42. Emmerling, Zersetzung stickstofffr. Substanzen.

Fitz beschreibt den betreffenden Organismus als stattliche Stäbchen, 5 bis 6 μ lang und 2 μ breit, welche sich lebhaft bewegen, indem sie sich gleichzeitig um ihre Längsachse drehen. Der Zellinhalt wird durch Jod blau gefärbt; die Sporen schwellen bei der Gärung an. In einzelnen Fällen wurde derselbe Mikrobe auch auf Heu gefunden neben einem anderen, welcher aus Glycerin Äthylalkohol, aber keinen Butylalkohol erzeugte. Dieser letztere, von Fitz für den Bacillus subtilis gehalten, ist später als von demselben verschieden erkannt und Bacillus Fitzianus genannt worden.

Sehr kleine Mengen Butylalkohol entstehen nach Fitz¹) auch bei der Vergärung des Glycerins durch Bakterien des blauen Eiters, nämlich aus 100 g Glycerin, 10 g Äthylalkohol und 0,8 g Butylalkohol neben Buttersäure, Essigsäure und Bernsteinsäure.

Die Fitzsche Angabe zur Herstellung von Butylalkohol ist vielfach verwendet worden, und Freund²) erhielt bei Anwendung von Heuwaschwasser noch als Nebenprodukt Trimethylenglykol C₃ H₆ (OH)₂; bei Anwendung von 3 kg Glycerin wurden von K. E. Schulze³) 155 g Butylalkohol und 32 g Phoron gewonnen. Endlich wies in den Gärungsprodukten Ch. Morin⁴) 1 Proz. vom Glycerin an normalem Amylalkohol nach, eine Angabe, welche Verfasser nie hat bestätigen können, was übrigens nicht weiter auffallend ist, da keiner der erwähnten Autoren mit Reinkulturen gearbeitet hat.

¹) Berl. Ber. 1878, 1893. — ²) Monatsh. Chem. 2, 636. — ³) Berl. Ber. 1882, S. 64. — ⁴) C. R. 105, 816.

Übrigens läßt auch die Fitzsche Vorschrift nicht selten im Stich. Verfasser¹) konnte durch eine größere Anzahl von Heusorten oder Kuhexkrementen Glycerin nicht in butylalkoholische Gärung versetzen; es scheint, daß die Bakterienflora der verschiedenen Provenienzen verschieden ist. Gelegentlich wurde der Fitzsche Mikrobe auch in morschem Holze gefunden.

Eingehend hat sich Beyerinck²) mit der butylalkoholischen Gärung beschäftigt. Er wies nach, daß die Buttersäurepilze oft etwas Butylalkohol als Nebenprodukt erzeugen, daß es aber einen Pilz, den er Granulobacter butylicum nennt, gibt, der keine Buttersäure, dagegen reichlich normalen Butylalkohol bildet ³). Er ist das eigentliche Butylferment, welches Zucker und Maltose vergärt. Wenn Beyerinck freilich annimmt, daß der Fitzsche Bacillus butylicus identisch sei mit seinem Granulobacter saccharobutyricum, so bleibt dies fraglich und würde erst entschieden, wenn nachgewiesen würde, daß letzterer auch aus Glycerin Butylalkohol entstehen läßt, worauf vom Verfasser⁴) hingewiesen worden ist.

Granulobacter butylicum findet sich nach Beyerinck besonders in Getreidemehlen, mit Vorliebe in dem Mehl resp. auf den Hülsen von Hordeum distichum nudum.

Um eine Butylalkoholgärung einzuleiten, soll man

¹⁾ O. Emmerling, Berl. Ber. 29, 2726; 30, 451. —
2) Koninkl. Akad. d. Wetensch. Amsterdam II, erster Teil 1893. —
3) Neuerdings findet Beyerinck, daß sein Granulobacter butylicum nicht Butylalkohol, sondern Propylalkohol produziert. —
4) a. a. O.

in 100 Teile kochendes Wasser nach und nach grobgemahlenes Mehl von Hordeum distichum eintragen, bis ein dicker Brei entsteht; darauf ist sofort abzukühlen. Bei 37° tritt rasch Butylalkoholgärung ein; in solchen Gärungen soll der Mikrobe in Reinzucht vorhanden sein. Auf ungehopfter Malzwürzegelatine wächst der Pilz zu milchweißen zähen, nicht verflüssigenden Kolonieen. Er ist ein strenger Anaerobier, welcher sich mit Granulose füllt, die Clostridien enthalten Sporen von 2 μ Länge und 1 μ Breite.

Dass die Beyerincksche Vorschrift öfters nicht zum Ziele führt, wird jeder wissen, der sich mit butylalkoholischer Gärung beschäftigt hat. Hat man einmal einen Kuhdünger, welcher in Glycerin Butylalkohol erzeugt, so bleibt seine Verwendung entschieden das bequemste Fermentationsmaterial.

Welche Bakterienarten den Butylalkohol im Kornfuselöl erzeugen, worin er neuerdings, wenn auch in sehr geringer Menge, vom Verfasser¹) nachgewiesen wurde, ist unbekannt.

Ein von Grimbert²) beschriebener Pilz, der Bacillus orthobutylicus, der aus einer gärenden Calciumtartratlösung isoliert worden war, scheint nicht zur Klasse der Granulobacterarten zu gehören. Er vergärt Rohrzucker, Milchzucker, Maltose, Glukose, Galaktose, Glycerin, Mannit, Arabinose, Stärke, Inulin, nicht aber Glykol, Erythrit, Trehalose, Gummi, milchsauren und weinsauren Kalk, indem neben Wasserstoff und

¹) O. Emmerling, Berl. Ber. 1902, S. 694. — ²) Ann. Past. 93, 353.

Kohlensäure Buttersäure, Essigsäure und normaler Butylalkohol entsteht. In kleinen Mengen wurde auch Isobutylalkohol nachgewiesen. Die Menge des Butylalkohols scheint mit dem Alter der Gärflüssigkeit und der Menge der Säure zuzunehmen. Grimbert drückt den Gärungsvorgang bei Glukose in folgender Gleichung aus:

$$7 C_6 H_{12} O_6 = 2 C_4 H_{10} O + 2 C_2 H_4 O_2 + 5 C_4 H_8 O_2 + 10 C O_2 + 4 H_2 O.$$

In 20 Tagen wurden 2,4 g Glukose zu 0,842 g Buttersäure, 0,229 g Essigsäure und 0,264 g Butylalkohol vergoren, so daß über 10 Proz. des letzteren entstanden. Das Merkwürdigste an diesem Pilze, welcher keinen Bearbeiter wieder gefunden hat, ist seine Fähigkeit, aus Glukose noch weit mehr (bis 20 Proz.) Butylalkohol zu erzeugen, wenn er mehrere Passagen auf Inulinlösungen, welche er nur schwer vergärt, hat durchmachen müssen; umgekehrt soll Inulin stärker angegriffen werden, wenn der Pilz längere Zeit in Glukose gewachsen war.

Eine erneute Prüfung bedürfte ferner wohl eine Angabe Nenckis¹), wonach eine Mischkultur von Rauschbrandbacillen und dem Micrococcus paralacticus aus 200 g Glukose neben anderen Produkten auch 13 ccm normalen Butylalkohol erzeugte.

A. Vigna²) erhielt aus 2200 g Glycerin, welches mit Wasser auf 40 Liter verdünnt und mit 22 g Kaliumphosphat, 44 g Ammoniumtartrat, Calciumkarbonat und

¹) Centralbl. Bakt. 11, 225. — ²) Berl. Ber. 16, 1438 (1883).

einigen Kubikcentimetern einer gärenden Ammontartratlösung versetzt war, nach zwei Monaten bei 20 bis 25° unter Kohlensäure- und Wasserstoffentwickelung 196 g, also 9 Proz. normalen Butylalkohol. Die gärende Ammontartratlösung war durch Versetzen von Ammontartrat mit faulendem Fleischwasser erhalten. Ob die hier tätigen Mikroben mit dem Grimbertschen Orthobutylicus etwa identisch sind, entzieht sich der Beurteilung.

Endlich isolierte Duclaux 1) aus mit Gartenerde infiziertem Kartoffelauszug einen Amylobacter butylicum und aethylicum, zwei fakultative Anaerobier.

Stärke wird von ihnen in Essigsäure, Buttersäure, Propylalkohol, Butylalkohol, Äthylalkohol zerlegt. Der Amylobacter butylicus erzeugt mehr Butylalkohol bei Gegenwart von Kreide, ebenso mehr aus Rohrzucker als aus Maltose oder Laktose. Rohrzucker soll ohne Invertierung vergoren werden, wie auch beim Grimbertschen Mikroben der Fall.

Wenn p Moleküle Butylalkohol, 3 q Moleküle Essigsäure und r Moleküle Buttersäure entstehen, so gilt:

$$(p + q + r)(C_6H_{12}O_6) = p C_4H_{10}O + 3q C_2H_4O_2 + r C_4H_8O_2 + (2p + 2r)CO_2 + p H_2O + 4r H.$$

Glycerin wird ohne Gasbildung zu Buttersäure und Butylalkohol vergoren.

Die Cellulosegärung.

In Teichen und Flüssen, deren Boden mit Schlamm bedeckt ist, steigen beim Aufrühren des letzteren Gas-

¹⁾ Ann. Past. 9, 811.

blasen auf, welche entzündlich sind. Über das merkwürdige brennbare Gas drückte bereits im Jahre 1776 Volta in einem Briefe seine Verwunderung aus. Später hat man erkannt, daß das Gas seine Entzündbarkeit einem Gehalte an Methan verdankt. Bunsens Analysen zeigten, daß die Zusammensetzung je nach der Jahreszeit stark schwankte. Er fand:

								Im Winter Proz.	Im Sommer Proz.
CH_4		•	•		•		•	47,37	76,61
CO_2			•					3,10	5,36
N .	•		•	•	•	•		49,39	18,03
0 .	•	•	•	•	•		•	0,14	_

Die in Steinkohlenbergwerken so gefährlichen schlagenden Wetter bestehen ebenfalls zum großen Teil aus Methan.

Künstlich lassen sich solche Grubengasgärungen leicht erzeugen, wenn man Flusschlamm unter Luftabschluß mit Pflanzenteilen bei Temperaturen von 30 bis 40° stehen läßt; über die Zusammensetzung der dabei entstehenden Gase haben Popoff¹) und besonders Hoppe-Seyler²) berichtet. Das Material für die Methanbildung liefert zum größten Teil die Cellulose. Der erste, welcher überhaupt eine biologische Zersetzung der letzteren beobachtete, war Mitscherlich³). Er sah, daß das Parenchym von in Wasser

¹⁾ Pflüg. Arch. 10, 113 (1875). — ²⁾ Zeitschr. pysiol. Chem. 10, 401. — ³⁾ Monatsh. d. k. Akad. d. Wissensch. Berlin 1850, S. 104.

befindlichen Kartoffelscheiben allmählich verschwand, und schrieb die Ursache den vorhandenen "Vibrionen" zu. Mitscherlichs Versuche sind dann von Popoff wiederholt und bestätigt worden, gleichzeitig konnte er die Tatsache bemerken, daß bei Zusatz von Bakteriengiften die Cellulose nicht angegriffen wird.

Im Jahre 1879 machte van Tieghem¹) Mitteilung über die bei der Cellulosezersetzung auftretenden Mikroorganismen und fand in dem von Trecul²) aufgefundenen Amylobacter, welcher auch den milchsauren Kalk in Buttersäure verwandelt, das spezifische Celluloseferment. Doch darf man nicht vergessen, daß von einer Isolierung desselben in unserem heutigen Sinne seitens van Tieghems nicht die Rede sein kann. Die Beschreibungen, welche dieser Autor gibt, weisen unzweifelhaft darauf hin, dass er Gemische unter den Händen hatte, wie später besonders von Omeliansky ausdrücklich nachgewiesen werden konnte. Auch ist durch die van Tieghemschen Versuche nicht direkt eine Cellulosegärung beweiskräftig erzielt worden, da er mit Pflanzenteilen der verschiedensten Zusammensetzung operierte.

Lange Zeit ist der Name Amylobacter mit der Cellulosevergärung verknüpft worden, und wenn auch vielfach über letztere nach chemischer Richtung hin gearbeitet wurde, so blieb die bakteriologische Seite doch so gut wie unberücksichtigt. Es sind hier besonders

¹) C. R. 88, 205; 89, 5; Bull. soc. bot. de France: Sur le bacillus amylobacter et son rôle dans la putréfaction des tissus végétaux. — ²) C. R. 61, 156, 436; 65, 513.

die Arbeiten Popoffs, Tappeiners¹) und Hoppe-Seylers zu nennen. Ersterer erhielt aus durch Kloakenschlamm in Gärung versetztem Filtrierpapier ein Gasgemisch von Kohlensäure, Methan und Wasserstoff. Tappeiners Versuche betreffen die Zersetzung der Cellulose im Darmkanal der Pflanzenfresser, erstrecken sich aber auch auf künstliche Gärungen, welche mittelst Mageninhalts solcher Tiere eingeleitet wurden. Es traten hier außer Gasen auch reichliche Mengen fetter organischer Säuren auf, denen eine nicht unwichtige Rolle bei der Verdauung durch Lockerung der Pflanzengewebe zugeschrieben wird.

Am ausführlichsten sind die Arbeiten Hoppe-Seyler's (l. c.), welcher reines Filtrierpapier als Gärsubstrat verwendete. Als Ferment diente ihm meistens Flußschlamm. Am Ende des Versuches konnte keinerlei Zersetzungsprodukt der Cellulose in den Gefäßen nachgewiesen werden, es waren vielmehr lediglich gasförmige Produkte entstanden.

Hoppe-Seyler formuliert daher den Vorgang so, daß zunächst eine Hydrolyse der Cellulose eintritt unter Zuckerbildung:

$$C_6 H_{10} O_5 + H_2 O = C_6 H_{12} O_6,$$

daß letzterer sodann in Kohlensäure und Methan zerlegt werde:

$$C_6 H_{12} O_6 = 3 C O_2 + 3 C H_4$$

Die bakteriologische Seite ist auch von diesem Autor nicht weiter verfolgt worden, es finden sich nur ver-

¹) Berl. Ber. 15, 1882; 16, 1883.

einzelte Beobachtungen, welche auf die Gegenwart des "Amylobacter" schließen lassen.

Dass gewissen Bakterienarten die Fähigkeit zukommt, Cellulose zu hydrolysieren, dürfte nicht
zweiselhaft sein. Wie Cellulasen oder Cytasen in
Schimmelpilzen von de Bary und Marshall Ward¹),
Frederick C. Newcombe²) u. a. nachgewiesen worden
sind, so sind sie auch bei Bakterien vorhanden, besonders soll sich der Vibrio Rugula in dieser Hinsicht
auszeichnen.

Bezüglich der bei Cellulosegärungen auftretenden Organismen seien noch die Arbeiten van Senus'3) hier erwähnt. Dieser Autor fand, daß Pflanzenmembranen, Kartoffeln, Radieschen, Bohnensamen von Bakterien angegriffen werden; auch er bemerkte neben anderen Mikroben regelmäßig den Amylobacter. Die eigentliche Holzsubstanz wird nicht zersetzt, wohl aber die Cuticula der Blätter.

In mit Schlamm versetzten Fleischextraktlösungen überzogen sich Wattefasern mit einem Schleim, in welchem 2,5 bis 3 μ lange Bakterien lagen; die Watte löste sich langsam. Auch in Rinderpansen konnten solche Schleimmassen bemerkt werden, die Bakterien färbten sich wie Amylobacter mit Jod blau. Daneben traten andere Organismen auf, und van Senus glaubt annehmen zu müssen, Amylobacter allein vergäre Cellulose nicht, es liege vielmehr eine Symbiose mit anderen Mikroben vor. Amylobacter soll nur mittelst

¹⁾ Ann. of Botany 2, 346 (1888). — 2) Ebenda 13, 49. — 3) Bijdrage to de Kennis der cellulose gisting. Leiden 1890.

eines Ferments (Pektase) die Zellen voneinander lösen. Die Cellulose zerfällt bei der Gärung in Wasserstoff, Kohlensäure und Essigsäure, der entstehende Wasserstoff reduziert einen Teil der Kohlensäure zu Methan. Von den anderen Bakterien seien angeführt: Clostridium butyricum, Bacillus tenuis, fibrosus, actinobolus, liquefaciens, perforator, multiformis, verminicola, flavus, augescens, erratus, iriodes.

Eine ganz neue und exakte Bearbeitung der Frage der Cellulosezersetzung liegt neuerdings von Omeliansky¹) vor. Die Gärungserreger wurden aus Newaschlamm gewonnen, als Gärsubstrat Filtrierpapier verwendet. Eine der wichtigsten Tatsachen der Omelianskyschen Untersuchungen besteht in dem Nachweis, daß zwei verschiedene Arten der Cellulosevergärung existieren, bei welchen entweder Wasserstoff oder Methan auftreten.

Die Wasserstoffgärung wird durch einen Mikroben hervorgerufen, der das Aussehen sehr dünner, gewöhnlich gerader Stäbchen von 0,5 μ Dicke und 4 bis 8 μ Länge hat; letztere kann bis 15 μ erreichen. Bei der Entwickelung tritt an einem Ende eine Anschwellung auf, welche allmählich runde Gestalt annimmt und die bekannte Trommelschlägerform erzeugt. Darin entwickelt sich die vollkommen runde Spore. Der Bacillus wird in keinem Stadium seiner Entwickelung von Jod blau gefärbt. Die Stäbchen setzen sich fest

¹) C. R. 121, 653 (1895); Arch. des sciences biolog. 7, 411; eine zusammenfassende Arbeit Centralbl. Bakt. 1902 (II), S. 193 ff.

auf den Papierfasern an und bewirken eine Zerstörung derselben. Kohlehydrate, wie Glukose, Rohrzucker, Milchzucker, Stärke, Gummi, Dextrin, Inulin, ferner Mannit und Dulcit werden nicht in Gärung versetzt. Die bei der Cellulosegärung entstehenden Gase bestehen aus Kohlensäure und Wasserstoff in wechselndem Verhältnis, daneben bilden sich aber erhebliche Mengen fetter Säuren und zwar Essigsäure und Buttersäure.

Aus 3,3471 g verschwundener Cellulose waren gebildet:

Fettsäure .	٠	٠		•	•	٠	٠	٠	2,2402 g
Kohlensäure		٠	٠			٠	٠	٠	0,9722 "
Wasserstoff	٠	٠		٠	•	•	٠	•	0,0138 "
									3,2262 g

Die Methangärung verdankt ihre Entstehung der Tätigkeit eines zweiten Mikroben, welcher dem ersten allerdings ähnlich ist, der jedoch leicht gekrümmte Stäbchen bildet und in jüngeren Stadien nie zu Ketten verbunden ist. Auch er bildet Trommelschlägerformen, die Sporen sind kleiner als die des ersten Bacillus. Auch dieser Pilz färbt sich mit Jod nicht blau. Die Anwesenheit des Amylobacter ist also in beiden Fällen ausgeschlossen.

Der Methanbacillus läfst sich auf festen Nährböden nicht züchten. Auch er erzeugt außer Gasen fette Säuren, das Gasgemenge entsprach 30 Proz. CH₄ und 70 Proz. CO₂.

Dieses Resultat widerspricht den Hoppe-Seylerschen Angaben, nach welchen gleiche Volumina CH₄ und CO₂ entstehen. Die Fettsäuren setzen sich aus Essig- und Buttersäure im Verhältnis 9:1 zusammen.

2,0065 g Cellulose gaben:

Methan .	•			٠	•		•		٠	0,1372 g
CO_2	•	•					•	•	•	0,8678 "
Flüchtige	Sä	iur	en	L	•	•		•	•	1,0223 "
										2,0273 g

Da Hoppe-Seyler keine Säuren in seinen Gärgemischen nachweisen konnte, ist es höchst wahrscheinlich, daß in seinem Kloakenschlamm Gärungserreger waren, welche dieselben gleich nach ihrer Bildung wieder in gasförmige Produkte zersetzten. Beispielsweise den essigsauren Kalk nach der Gleichung:

$$(C_2H_3O_2)_2Ca + H_2O = CaCO_3 + CO_2 + 2CH_4.$$

Vielfach sind auch die Vorgänge, wie sie sich beim Rösten des Flachses abspielen, auf Cellulose-gärungen zurückgeführt worden; auch hier sollte der van Tieghemsche Amylobacter eine Rolle spielen. Aber mit Unrecht. Alle Methoden laufen auf eine Lösung der Intercellularsubstanz¹) hinaus und nicht etwa auf eine Vergärung der Cellulose.

Im Jahre 1895 erschien eine Arbeit aus dem Winogradskyschen Laboratorium von Fribes²) über die Wasserröste des Flachses. Danach wird dieselbe hervorgerufen durch einen spezifischen, anaerobiotischen, großen Bacillus, dessen Sporen in endständigen Anschwellungen sitzen. Er zersetzt Cellulose nicht, ver-

¹) Kolb, C. R. 66, 1024 (1868). — ²) C. R. 121, 742.

gärt aber Pektinstoffe sehr leicht. Zucker wird nur in Gegenwart von Pepton angegriffen.

Im Gegensatz hierzu behauptet Marmier¹), die Erreger der Flachsröste seien aerob und verwandelten Pektose in pektinsauren Kalk.

Ausführliche Untersuchungen von J. Behrens²) über die Röste der Hanffaser haben die Angaben von Fribes bestätigen können. In seinen Abhandlungen findet man auch die chemischen Veränderungen eingehend berücksichtigt.

Es soll hier nur der Vollständigkeit wegen auf die Erscheinungen bei der Tabakfermentation, bei der Gärung des Indigos und anderen wichtigen Industriezweigen hingewiesen werden. Trotz mannigfacher Untersuchungen liegen hier die Vorgänge noch sehr im Dunkeln und bedürfen noch der Aufklärung.

Einzelne, zum Teil nicht oder wenig aufgeklärte Gärungen.

1. Glycerin.

Glycerin wird durch den Bacillus ethaceticus zu Alkohol und Essigsäure vergoren (Frankland und Fox, Royal Soc. Proc. 46, 345).

Mit Wasser, Kreide und Kasein versetzt, vergärt Glycerin bei 40° zu Alkohol (Berthelot, C. R. 43, 238; 44, 702).

¹) Bot. Centralbl. 83, 90 (1900). — ²) Centralbl. Bakt. 1902 (II), S. 114 u. f.

Bei der Fäulnis unter Luftabschluß erhielt Hoppe-Seyler (Zeitschr. physiol. Chem. 3, 351) Äthyl-, Hexylalkohol und Capronsäure.

Der Bacillus Fitzianus vergärt zu Äthylalkohol.

2. Mannit.

Der Bacillus ethacetosuccinicus erzeugt Alkohol, Ameisensäure, Essigsäure, Bernsteinsäure, Kohlensäure und Wasserstoff (Frankland u. Frew, Ch. N. 65, 82).

Durch den Bacillus ethaceticus '(siehe Glycerin) entsteht Kohlensäure, Wasserstoff, Ameisensäure, Essigsäure.

Mit Kuhexkrementen infiziert, lieferte Mannit in gewissen Fällen Äthylalkohol, Essigsäure, Ameisensäure und etwas Bernsteinsäure.

3. Dulcit.

Wird durch den Bacillus ethacetosuccinicus (siehe Mannit) in Essigsäure, Ameisensäure, Bernsteinsäure, Kohlensäure und Wasserstoff übergeführt.

4. Ameisensäure.

Bacterium coli zersetzt in Kohlensäure und Wasserstoff (Pakes und Jollyman, Proc. Chem. Soc. 17, 29).

5. Essigsäure.

Essigsaure Magnesia zersetzt sich an der Luft in Kohlensäure, Ameisensäure und vielleicht Methylalkohol (?) (Patrouillard, C. R. 84, 553).

Auf die Vergärung der Essigsäure durch Fäulnis-

bakterien ist wiederholt bei der Cellulosegärung hingewiesen worden.

6. Weinsäure.

Kuhexkremente erzeugten aus weinsaurem Kalk Alkohol und Essigsäure (Fitz, Berl. Ber. 1879, S. 475).

Durch das Bacterium Termo (?) wird er in Ameisensäure, Essigsäure, Propionsäure und Kohlensäure übergeführt, während das Ammonsalz Bernsteinsäure bildet (König, Berl. Ber. 1881, S. 211).

Fäulnisbakterien zersetzen weinsauren Kalk zu Essigsäure, Buttersäure und Kohlensäure (Hoppe-Seyler, Zeitschr. phys. Chem. 2, 7).

Pasteur (Malys Tierchemie 6, 268) beobachtete eine Vergärung des Calciumtartrats durch einen anaeroben Bacillus zu Essigsäure, Propionsäure und Kohlensäure.

Kreide und Fleischwasser erzeugen Kohlensäure und Wasserstoff (Béchamp, Bull. soc. chim. 11, 466).

Der Bacillus tartricus vergärt zu Essigsäure, Bernsteinsäure, Kohlensäure und Wasserstoff (Grimbert und Ficquet, Chem. Centralbl. 98, I, 682).

Beim Umschlagen des Weins finden mehrere Gärungsprozesse statt, über welche früher berichtet worden ist.

7. Äpfelsäure.

Es entstehen aus: äpfelsaurem Kalk durch einen Bacillus Essigsäure und Bernsteinsäure, durch einen anderen daneben noch Propionsäure (Fitz, Berl. Ber. 1878, S. 1896); durch Kreide und Fleischwasser Kohlen-

säure, Wasserstoff, Essigsäure, Propionsäure, Buttersäure (Béchamp, s. Weinsäure).

Äpfelsaure Salze werden durch den Bacillus lactis aerogenes zu Bernsteinsäure, Kohlensäure, Essigsäure reduziert (Emmerling, Berl. Ber. 1899, S. 1915).

Der Bacillus fluorescens liquefaciens bildet Fumarsäure (Emmerling und Reiser, Berl. Ber. 1902, S. 700).

8. Milchsäure.

Bakterien der Kuhexkremente erzeugen in milchsaurem Kalk eine Gärung zu Propionsäure, resp. Valeriansäure (Fitz, siehe oben).

9. Oxalsäure.

Oxalsaurer Kalk wird durch ein unbekanntes Ferment in Ameisensäure verwandelt (Béchamp, C. R. 70, 999).

Wenn 20 Teile oxalsaurer Kalk, 10 Teile Sand und Knopsche Nährlösung unter einer Glocke bei 18° gehalten werden, geht der oxalsaure Kalk zum Teil in Kohlensäure über. Die auftretenden Mikroben ähneln dem Bacterium Termo (Schmöger, Berl. Ber. 1879. S. 755).

10. Citronensäure.

Mit ungekochtem Heuwaschwasser erhielt man aus Calciumcitrat nach 13 Tagen etwas Alkohol, Essigsäure und Bernsteinsäure (Fitz, Berl. Ber. 1878, S. 1895). Durch Fäulnis geht das Kalksalz in Kohlensäure, Essigsäure, Buttersäure über (Hoppe-Seyler, Zeitschrift f. phys. Chem. 2, 7).

Bierhefe erzeugt Kohlensäure, Wasserstoff, Essigsäure, Buttersäure (Personne).

Citronensaures Natron geht durch faules Fleisch in Kohlensäure und Buttersäure, durch faulen Käse in Kohlensäure, Wasserstoff und Essigsäure über (Phipson, J. 1862, S. 312). Eine ähnliche Vergärung beobachtete Buchner (J. 1851, S. 376).

11. Glycerinsäure.

Verwandlungen:

Des Calciumsalzes durch den Bacillus ethaceticus in Alkohol und Essigsäure 1:4 neben einer kleinen Menge Ameisensäure und Bernsteinsäure. Nur die Hälfte der Glycerinsäure wird vergoren, die andere wird aktiv.

 $5 C_3 H_6 O_4 = C_2 H_6 O + 4 C_2 H_4 O_2 + H_2 O + 5 CO_2 + 3 H_2$ (Frankland u. Frew, Transact. Royal Soc. 1891).

Durch Fäulnis in Kohlensäure, Wasserstoff, Essigsäure (Hoppe-Seyler).

12. Glykolsäure.

Fäulnisbakterien erzeugen Kohlensäure, Wasserstoff, Methan (Hoppe-Seyler).

13. Brenzweinsäure.

Nach Béchamp (Bull. 11, 418) findet durch

Fleischwasser Vergärung zu Methan und Kohlensäure statt.

14. Bernsteinsäure.

Béchamp (siehe oben) beobachtete durch faules Fleisch Bildung von Kohlensäure und Propionsäure (bis 61 Proz.).

$$CO_2H-CH_2-CH_2-CO_2H = CO_2 + COOH-CH_2-CH_3.$$

15. Chinasäure.

Spaltpilze der Luft geben Protokatechusäure (Löw, Berl. Ber. 14, 450).

16. Arabinose.

Nach Frankland und Mac Gregor (Chem. N. 66, 33) vergärt der Bacillus ethaceticus zu Essigsäure, Kohlensäure, Wasserstoff und einer Spur Bernsteinsäure bei Luftzutritt. Bei Sauerstoffmangel tritt viel Ameisensäure auf.

17. Glukose.

Leuchtbakterien oxydieren zu Kohlensäure und Wasserstoff (Beyerinck, Chem. Centralbl. 89, 81; 91, 225; Eykmann, Centralbl. Bakt. 93, 104).

18. Rohrzucker.

Gewisse Bakterien der Abflusswässer von Zuckerfabriken vergären zu Alkohol, Kohlensäure, Essigsäure, Propionsäure, Bernsteinsäure; andere zu Essigsäure, Ameisensäure, Alkohol und Bernsteinsäure (Teixeira-Mendès, Neue Zeitschr. Z. 14, 218).

19. Milchzucker.

Bakterien aus saurer Milch gaben viel Bernsteinsäure (Bacillus aerogenes?) (Blumenthal, Centralbl. Bakt. 94b, 613).

Fitz beobachtete die Vergärung zu Alkohol durch einen unbestimmten Schizomyceten (Berl. Ber. 1878, S. 45).

AUTOREN-REGISTER.

A.

Adametz 34, 59, 95.
Aderhold, R. 75.
Allik 69.
Andreasch 77.
Arloing 109 f.
Arthus u. Huber 36.
Auerbach 6.

B.

Babcock u. Russel 65. Baginsky, E. 22, 29, 112. Basile, G. 89. Basilius Valentinus 12. Béchamp 90, 110, 128 ff. Becher 12. Behrens, J. 127. Bentsch 31. Berthelot 11, 52, 112, 126. Bertrand, G. 22, 23, 25. Beyerinck 18, 37, 52, 67, 105, 109, 115, 116, 131. Bialacour 37. Bienstock 6. Biginelli 52. Bischler 42, 49, 54 f. Blachstein 42, 50. Blondeau 27.

Blumenthal 132.

Boekhout 27, 92.

Bordas 55.
Bordas u. Raczkowski 82.
Botkin 103.
Boullanger 33.
Boutron 26.
Boutroux 25, 85.
Braconnot 26.
Bräutigam 54, 91.
Brieger 22, 48, 50.
Brown 17, 19.
Buchner, E. 9, 52, 105, 130.
Bujweid 5.
Bunsen, R. 119.
Burri 110.
Busse 99.

C.

Capaldi 50.
Cavazzani 86.
Charlard 26.
Chassevant 35.
Cienkowski 97.
Cillis de 90.
Cobb 99.
Cohn, F. 11, 100.
Conn 64.
Conrad 55, 74.

D.

De Bary 122. Dehérain u. Maquenne 109. Döbereiner 13. Döderlein 52. Durin 90. Dzierzkowski 49, 54 f.

E.

Effront, J. 36, 77.

Emmerling, O. 22, 23, 30, 52, 53 f., 70, 72, 95, 105, 111, 115, 129.

Emmerling, O. u. Reiser, O. 129.

Epstein 81.

Erckmann 22.

Escherich 29.

Essaulof 67.

Esten 54.

Ewald 37.

Eykmann 131.

F.

Feran 48.
Fermi 86.
Fischer, E. 6.
Fitz, A. 31, 51, 101, 109 f., 113, 128 f.
Flügge 103.
Focker 28.
Fränkel 51, 55 f.
Frankland u. Fox 126.
— u. Frew 48, 127, 130.
— u. Mac Gregor 41, 131.
Freudenreich, von 10, 51, 53 f., 67.
Freund 114.
Fribes 125.

G.

Gärtner 50. Gay-Lussac 26. Gayon u. Dubourg 89. Giunti 20. Glaser 99. Gmelin 76.
Gorini 5.
Gosio 47, 52, 56 f., 109.
Grimbert 48, 52, 110, 112, 116.
— u. Ficquet 128.
Grotenfeld 28, 53 f.
Gruber 102.
Günther u. Thierfelder 30, 42, 46, 54 f.
Guillebeau 96.

H.

Haan u. Huysse 48. Haenlein 77. Hansen, E. 3, 16. Happ 91. Harden 43, 56 f. Hayduck 37. Hellström 6, 54 f. Henke 50. Henneberg 17, 18, 19, 79, 81. Heron 93. Hery 93. Herzfeld 97. — u. Paetow 36. Hesse, W. 11. Hilger 39. Hirschfeld 37. Hirschler 6, 22. Hoppe-Seyler 100, 119, 121, 127 f. Horsin-Déon 90. Hoyer 18. Hüppe 28, 86, 102. Hugounenq u. Doyon 49.

J.

Jacksch 33.
Jacquemin 32.
Jago 85.
Jubert 97.
Jukenack 87.

K.

Kalantarjanz 70. Kafsner 31. Kayser, E. 33, 41. Kedrowski 105. Kern 67. Kerry 51, 55 f. — u. Fränkel 109. Kirchner 88. Klein 50. Knieriem, von 15. Kobert 81. Koch, A. 83. Koch, R. 3. Koch u. Hosaeus 98. König, F. 128. König, J. 73. Kolkwitz 11. Kownatzki 55 f. Kozai 46, 55 f. Kramer 82, 89, 90, 109. Krannhals 67. Kühn, J. 73. Kützing 15. Kunz 51, 55 f.

L.

Kuprianow 47, 56.

Laborde 83.
Laer, von 84, 92.
Lafar 79.
Laurent 61, 87.
Lautemann 31.
Lavoisier 13.
Ledderhose 22.
Lehmann 85.
Leichmann 28, 30, 33, 46, 53 f., 79, 94.
Liborius 103.
Liebig, J. 7, 14, 111.

Liesenberg u. Zopf 97. Lindner, P. 3, 17, 55, 80, 93. Löffler 95, 112. Löw 131. Lübbert 49, 54, 110. Lyons, R. 5.

M.

Malerba u. Sanna Salaris 96.
Maly 40.
Marcano 85.
Marmier 126.
Marpmann 28.
Marshall Ward 59, 122.
Mayer, A. 14, 33, 35.
Meifsner 90.
Mitscherlich 119.
Möslinger 82.
Monoyer 89.
Morgen 73.
Morin 114.
Müller-Turgau 83.

N.

Nencki 41, 49, 117.

— u. Sieber 40, 52.

Neumann, O. 81.

Newcombe 122.

0.

Omeliansky 120, 123. Oppenheimer 29, 50.

P.

Pakes u. Jolymann 127.

Pasteur 2, 7, 14, 15, 20, 27, 88, 100.

Patrouillard 127.

Peglion 90.

Pelouze 26.

Perdrix 104.
Péré 42, 43, 57 f.
Personne 130.
Peters, W. 17, 28, 86.
Phipson 130.
Popoff 86, 119, 121.
Prazmowski 101.
Pribram 111.
Proskauer 50.

R.

Reusch 25.
Richet 35.
Ritsert 91.
Roberts 27.
Rothenbach 18.
Rozier 13.
Rudeck 66.

S.

Salberg 54 f. Schardinger 40, 55 f., 92. Schattenfroh u. Grafsberger 104. Scheele 26. Scheibler 97. Schmidt-Mühlheim 94. Schmöger 129. Scholl 67, 96. Schrank 87. Schulze 114. Sclavo u. Gosio 110. Seifert, W. 19, 62, 83. Senator 6. Senus, van 122. Smith 51. Soxhlet 36. Stahl 13. Straus 37. Strecker 32.

Suttor 79.

T.

Tappeiner 121.
Tate 46, 56 f.
Teixeira-Mendès 131.
Thomson 15.
Tieghem, van 97, 120.
Timpe 38.
Tolomei 20.
Troili-Peterson 96.

U.

Uffelmann 87.

V.

Velde, van de 52, 105. Vincent u. Delachanal 23. Vigna, A. 117. Vignal 51, 86. Villiers 86. Vogel 87. Vohl 39. Volta 119.

W.

Ward 71.
Weigmann 54f., 63, 95.
Weißs 55f., 73.
Wermischoff 17.
Wilcox 61, 76.
Winogradsky 109.
Winter 55, 98.
Winternitz 6.
Wolffin 28.
Wood 61, 76.
Wortmann 86.
Wurtz u. Leudet 29.

Z.

Zaleski 69. Zeidler, A. 17. Zopf 97.

SACH-REGISTER.

A.

Aceton 33.

Actinobacter du lait visqueux 96.

Äpfelsäure 62, 128.

Äpfelsaurer Kalk 22.

Alkohole 33.

Ameisensäure 127.

Amylalkohol 114.

Amylobacter 120 f.

- aethylicum 118.

- butylicum 109, 118.

Anaerobiose 101.

Arabinose 42, 49, 61, 112, 131.

Arabit 24.

Araka 69.

Ascococcus Billrothii 99.

Aspergillus glaucus 75.

Atmung der Bakterien 34.

В.

Bacillus acidificans longissimus 32, 55 f., 79.

- acidi lactici 28, 67, 70.
- amylobacter 86, 101.
- amylozymicus 104.
- anthracis symptomatici 52.
- Bischleri 34.
- boocopricus 52 f., 105, 111.
- der Bubonenpest 52.
- butylicus 51 f., 111, 115.

Bacillus butyricus 102, 104.

- caucasicus 52, 68.
- corticalis 77.
- Delbrückii 79.
- diphtheriae 55.
- ethaceticus 126.
- ethacetosuccinicus 127.
- fervitosus 59.
- Fitzianus 9, 114, 127.
- fluorescens liquefaciens 75, 129.
- fluorescens von liquefaciens 75.
- Freudenreichii 34.
- furfuris 61, 76.
- gummosus 91.
- hornensis 98.
- lacticus 54 f.
- lactis aerogenes 7, 22, 29, 34, 55 f., 95, 112, 129.
- lactis albus 112.
- lactis pituitosi 95.
- lactis viscosus 95.
- laevolacticus 40.
- levans 85.
- Lindneri 55.
- liodermus 112.
- megatherium 75.
- mesentericus fuscus 87.
- mesentericus panis viscosi 87.

Bacillus mesentericus vulgatus 87, 112.

— muscoides 103.

- mycoides 55, 72.

- oedematis maligni 51, 109.

— orthobutylicus 52 f., 110, 116.

- oxalaticus 25.

- panificans 61, 87.

— polypiformis 103.

— des Puerperalfiebers 109.

— roseus vini 55, S2.

- strumitis 51 f.

— suaveolens 110.

— subtilis 52, 67, 103, 105.

— tartricus 128.

— typhosus 6, 50, 55.

— vaginae 52 f.

- vascularum 99.

— viscosus sacchari 89.

- viscosus vini 89.

Bacterium aceti 16.

- acetigenum 18.

— acetosum 17.

— brassicae acidae 55 f., 74.

— casei 54.

— coli 7, 42 f., 50, 75, 127.

— gelatinosum 99.

- gliscrogenum 97.

— Güntheri 75.

— gummosum 91.

- Hessii 96.

— industrium 17.

- Kützingianum 18.

— lactis acidi 54 f.

- oxydans 17.

— pabuli acidi 55 f., 73.

— Pastorianum 16.

— pediculatum 98.

- rancens 18.

— Tates 56 f.

— termo 109, 128.

Bacterium vermiforme 59, 71.

- xylinum 17, 22.

— Zeidleri 18.

Bakterienatmung 11.

Bernsteinsäure 131.

Bierbakterien 18.

Borscht 81.

Brenzweinsäure 130.

Brotgärung 84.

Butteraroma 63.

Buttersäurebakterien 72.

Buttersäuregärung 100 ff.

Butylalkoholgärung 113ff.

C.

Casease 65.

Cellulase 122.

Cellulosegärung 118 ff.

Cellulosin 86.

Chinasäure 131.

Chinon 72.

Choleravibrio 5, 48, 109.

Citronensäure 129.

Clostridium butyricum 101.

— foetidum 103.

Cytase 122.

D.

Dextran 97.

Dextrin 49, 60.

Dextrose siehe auch Glukose 42,

46.

Dioxyaceton 24, S2.

Diphtheriebakterien 51.

Diplococcus lanceolatus 49.

Dispora caucasica 67.

Dose antibiotique 35.

— antigénétique 35.

Dulcit 42, 49, 62, 127.

E.

Enzyme 7.
Erysipelkokken 54.
Erythrit 111.
Essig 20.
Essigaale 21.
Essigfliege 23.
Essiggärung 12 ff.
Essigsäurevergärung 127.

F.

Fadenziehendes Brot 87.
Fermente 86.
Flachsröste 125.
Fluorwasserstoff 36.
Froschlaichpilz siehe Leuconostoc.
Fruktose siehe auch Lävulose 43.
Futterbereitung 71.

G.

Gärungsgewerbe 77.
Galaktase 65.
Galaktose 42, 49, 57.
Gemüse 71.
Gerberei 76.
Germ 85.
Glukose 49, 54, 109, 131.
Glycerin 42, 49, 61, 111, 126.
Glycerinsäure 130.
Glykogen 110.
Glykolsäure 130.
Granulobacter butylicum 115.
— lactobutyricum 107, 112.
— polymyxa 107.
— saccharobutyricum 106, 109 f.,

115.

Gurken 75.

Grasgärung 72.

H.

Hanfröste 126. Heubacillus 72.

I.

Indigogärung 126. Ingwerbier 71. Inosit 39. Invertzucker 42. Isobuttersäure 107.

K.

Kasein 38. Kefir 65. Kohlehydrate 5 f. Kornfuselöl 116. Kreide von Sens 110. Kumys 69. Kwas 81.

L.

Lab 64.

Lävulose 57.

Laktase 67.

Laktose siehe auch Milchzucker 42, 49, 59.

Lange Wei 96.

Leuchtbakterien 131.

Leuconostoc 55, 96.

M.

Maischebakterien 18.
Maltonwein 82.
Maltose 49, 59.
Mannit 42, 49, 62, 88, 111, 127.
Mannitgärung 89.
Mannose 42, 57.
Mazun 70.
Metallsalze, Einfluß der 35 f.
Milchgerinnung 42.

Milch, Keimgehalt 10.

Milchsäure, Nachweis der 53.

Milchsäuregärung 25 ff.

Milchsaurer Kalk 22, 101, 112, 129.

Milchzucker siehe auch Laktose 110, 132.

Mikrococcus acidi laevolactici 54.

- Freudenreichii 96.
- gummosus 91.
- lactis acidi 53.
- malolacticus 62, 83.
- oblongus 25.
- paralacticus 40, 54, 117.

Monilia candida 75.

Mycoderma aceti 16.

- Pastorianum 16.

N.

Nafsfäule der Kartoffeln 109.

0.

Oidium lactis 75. Oxalsäure 129.

P.

Pediococcus lactis acidi 55 f., 80.

— viscosus 93.

Penicillium glaucum 75.

Phoron 114.

Pigmentbakterien 5.

Pneumoniekokken 22, 48, 54 f.

Protocatechusäure 131.

Q.

Quercit 112.

R.

Raffinose 60.

Rauschbrandbacillen 117.

Rhamnose 46, 60.

Rindermastitis 49.

Rohrzucker siehe auch Saccharose

42, 58, 109, 131.

Rübengummosis 99.

Rübenschnitzel 73.

S.

Saccharobacillus pastorianus 55,

81, 84.

Saccharomyces Kefir 68.

— pyriformis 71.

Säuern des Hefegutes 78.

Säuren, Einfluss der 37.

Säureverzehrende Bakterien 83.

Sauerkraut 74.

Sauerteig 85.

Schlagende Wetter 119.

Schleimige Gärung 87.

Schleimige Milch 94.

Schleimige Tinte 93.

Schnellessigbakterien 18.

Schnellessigverfahren 28.

Sorbinose 52, 112.

Sorbose 22.

Sporidesmium mucosum 75.

Stärke 60, 110.

Staphylococcus pyogenes aureus

49, 54, 110.

Streptococcus acidi lactici 53 f.

- hollandicus 96.
- hornensis 92.
- des Kefirs 53, 68.
- mastitidis 55 f.
- des Mazuns 53.

Synthese durch Bakterien 99.

T.

Tabakfermentation 126.

Trehalose 60.

Trimethylenglykol 114. Typhusbacillen 50.

U.

Umschlagen des Weines, Bieres u. s. w. S2.

V.

Verticillium cucumerinum 75. Vibrio aquatilis 47, 56.

- berolinensis 47, 56.
- Bonhof 47, 56.
- Calcutta 47, 56.
- Cholerae 48, 109.
- danubicus 47.
- Denecke 47, 56.
- Dunbar 47, 56.
- Finkler-Prior 47, 56.
- Koch 47, 56.

Vibrio Massauah 47, 56.

- Metschnikof 47, 56.
- Rugula 122.
- Weibel 47, 56.Wernicke 47, 56. Viscose 90.

W.

Weinessigbakterien 18. Weinsäure 128. Weifsbier 81.

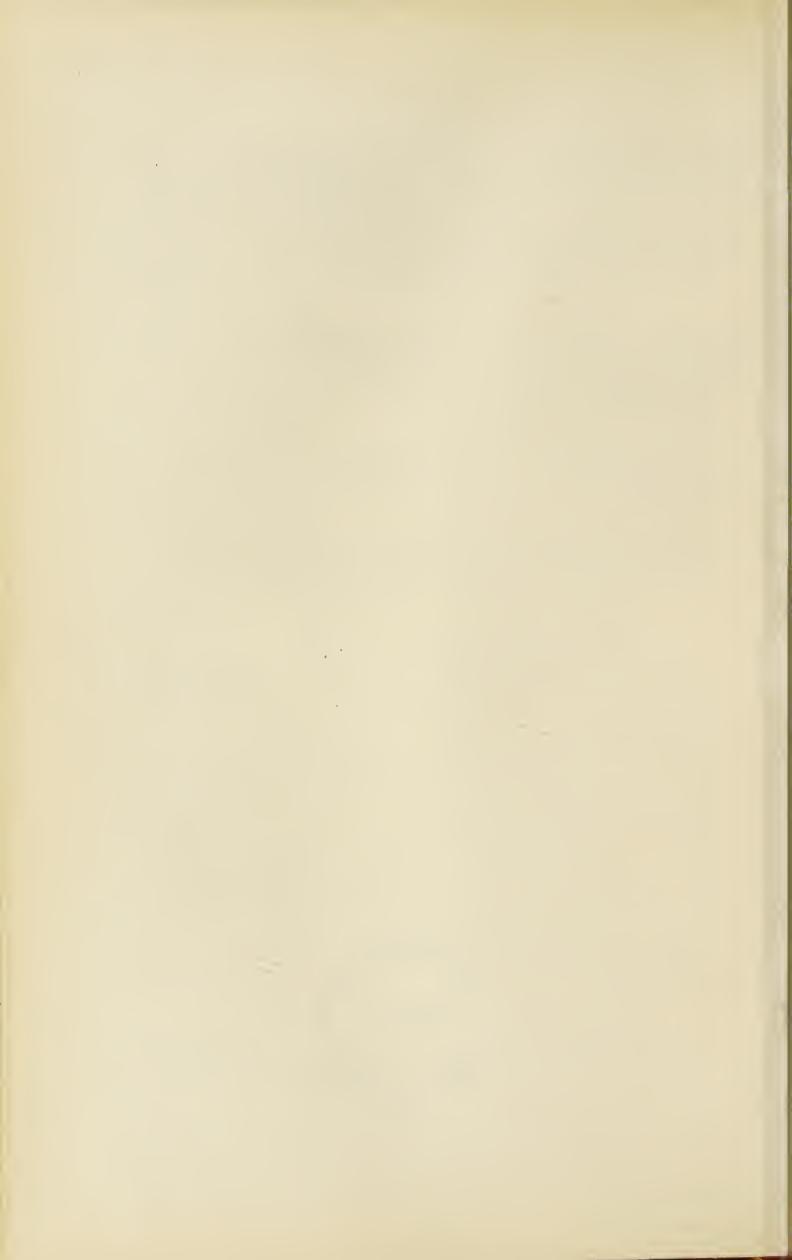
Χ.

Xylit 24. Xylose 25, 61.

Z.

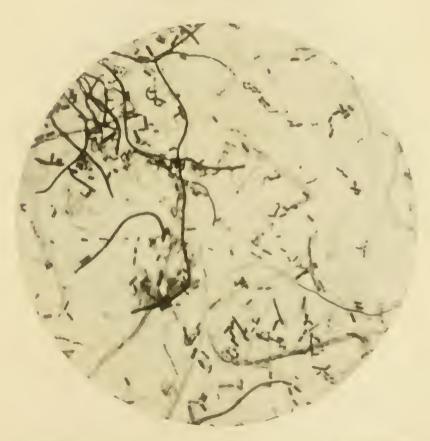
Zickendwerden des Weines 83. Zuckerfabrikabwässer 131.





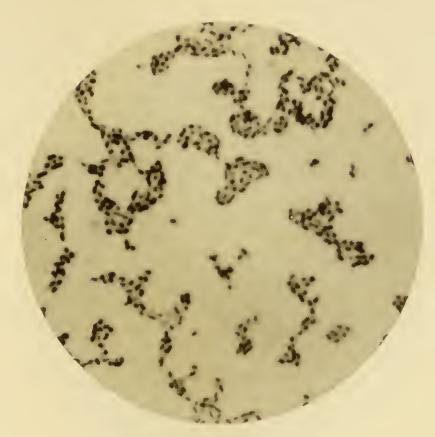


1. Essigbakterien von Bier, mit Methylenblau gefärbt. 800:1.

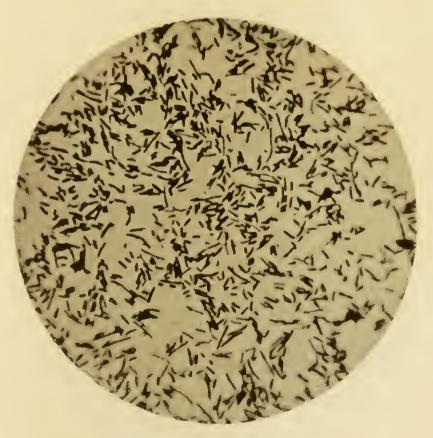


2. Essigbakterien von Bier, bei 40° gewachsen, mit Fuchsin gefärbt. 800:1.



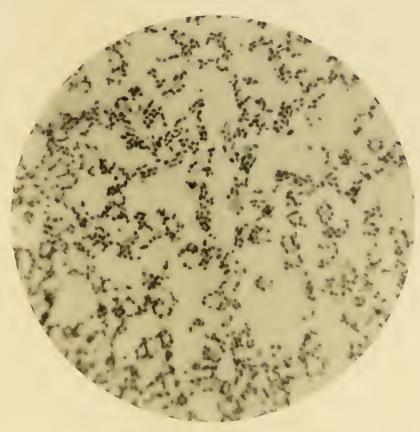


1. Bacterium acetosum, ungefärbt. 1000:1.



2. Sorbosebacterium (Bact. xylinum), mit Fuchsin gefärbt. 1000:1.

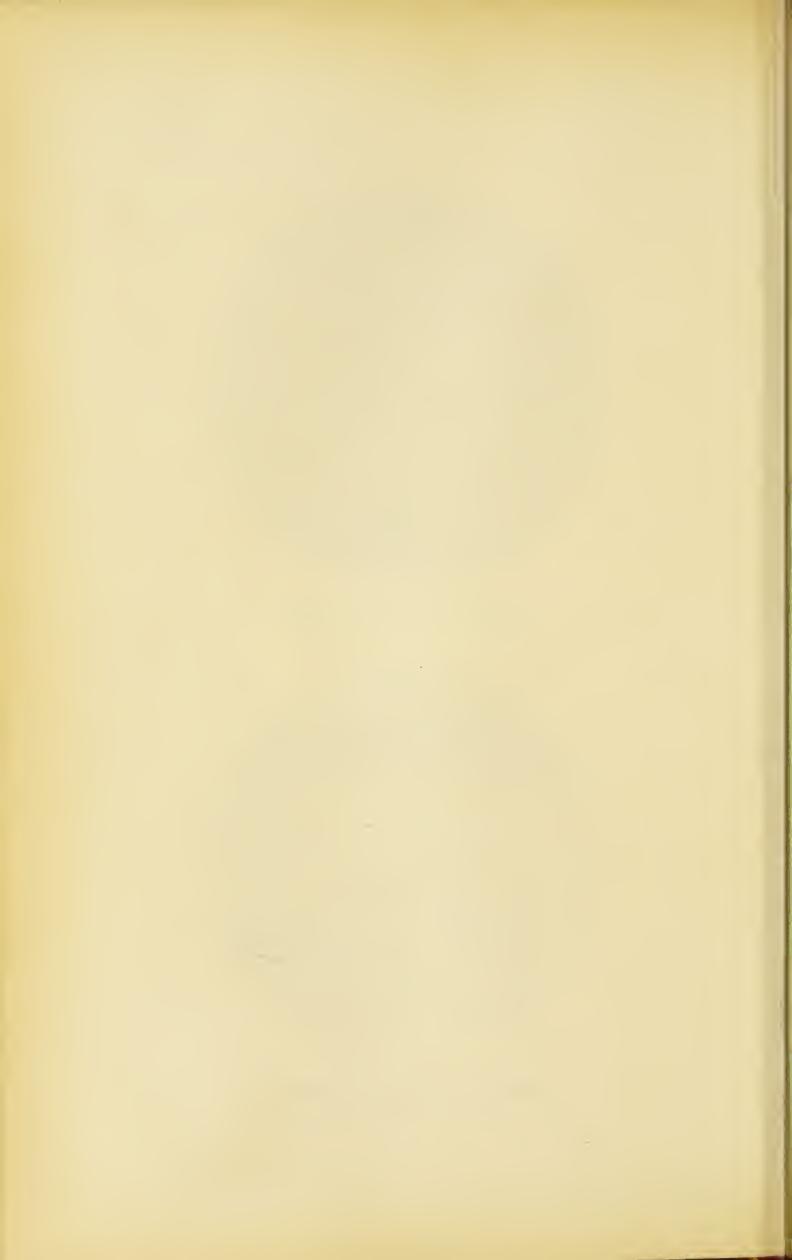




1. Bacillus acidi lactici (Hüppe), mit Fuchsin gefärbt. 800:1.



2. Bacillus mycoides (Klatschpräparat), mit Fuchsin gefärbt. 1000:1.

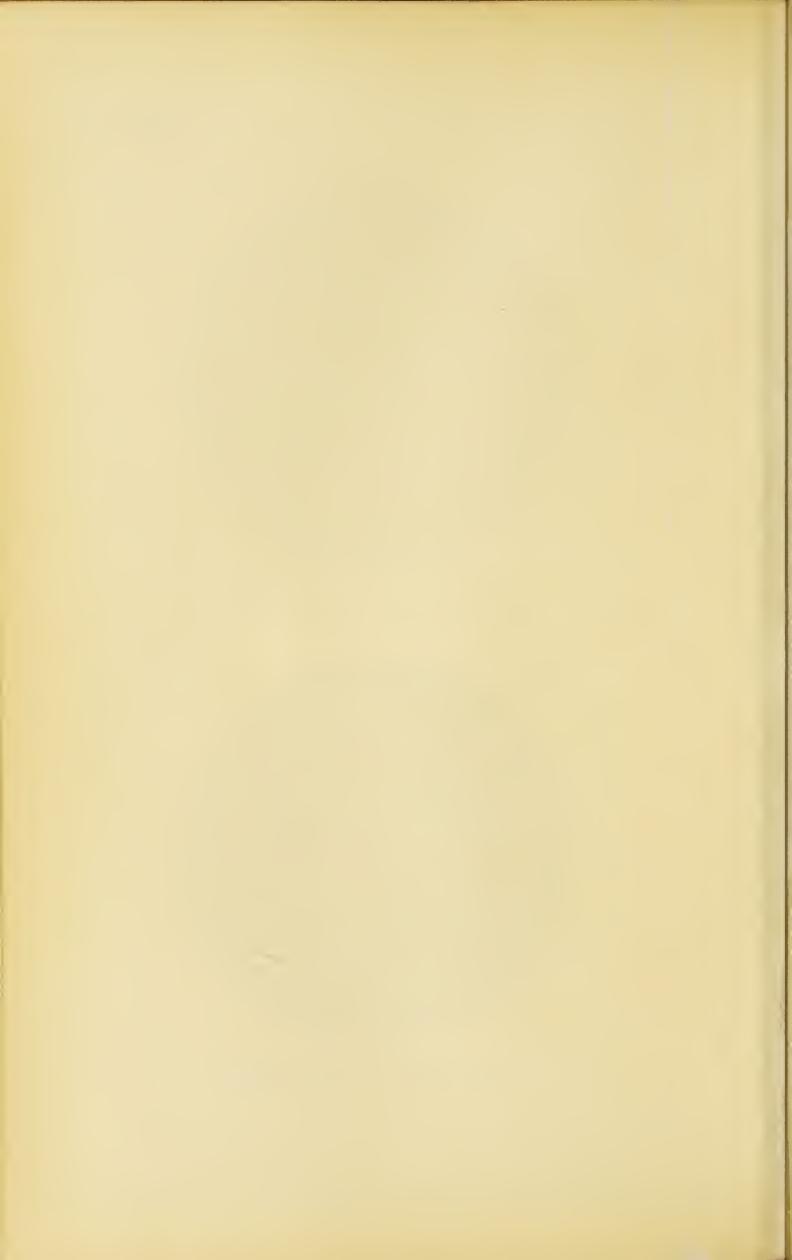


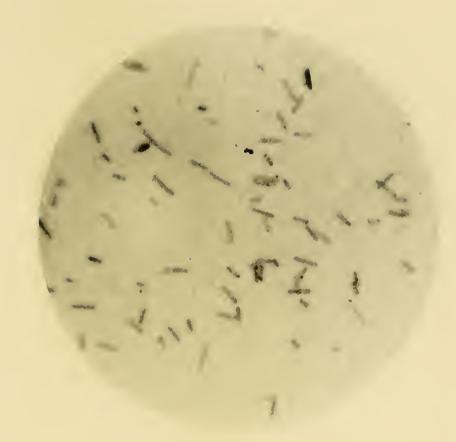


1. Bacillus acidificans longissimus, ungefärbt. 800:1.

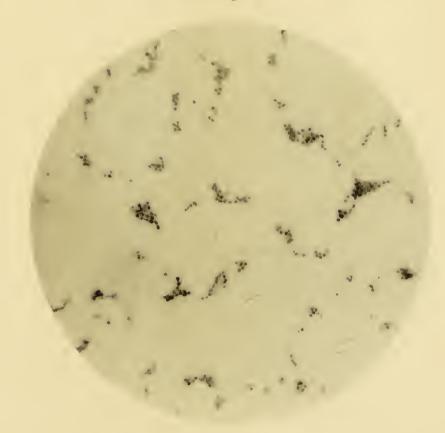


2. Milchsäurebakterien in Maische, ungefärbt. 1000:1.

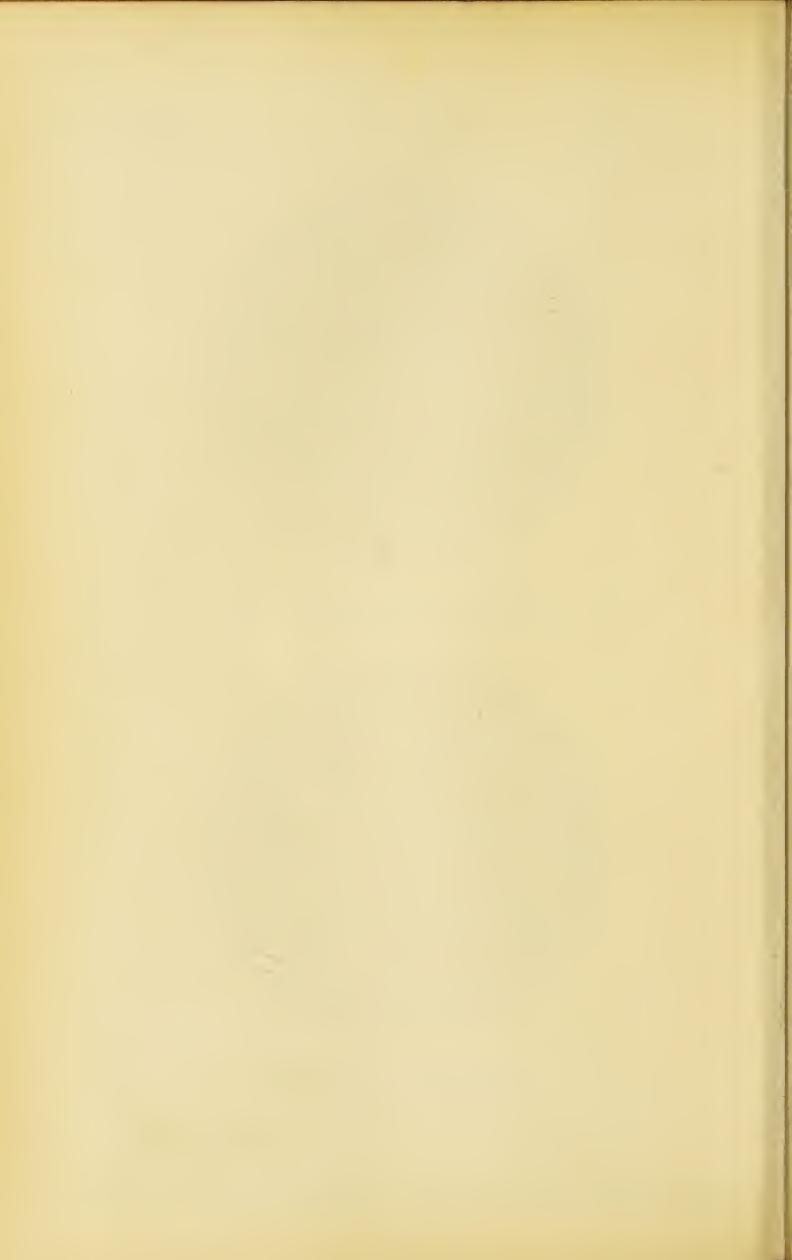


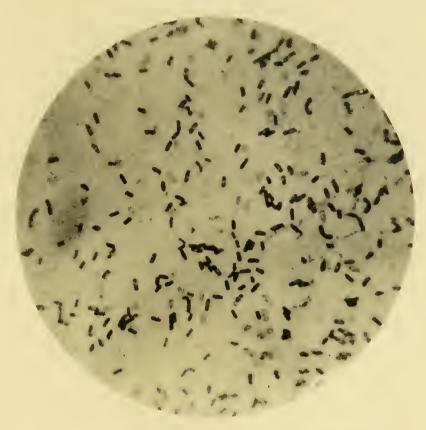


1. Bacillus mesentericus panis viscosi, mit Fuchsin gefärbt. 1000:1.

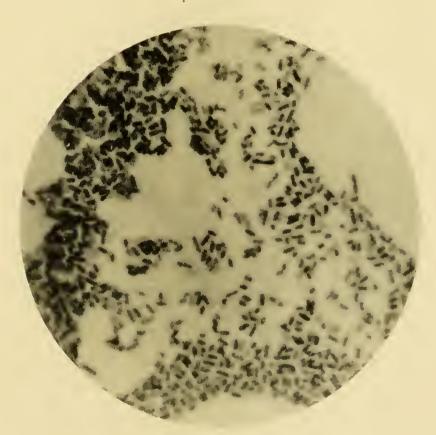


2. Micrococcus Freudenreichii, mit Methylenblau gefärbt. 800:1.

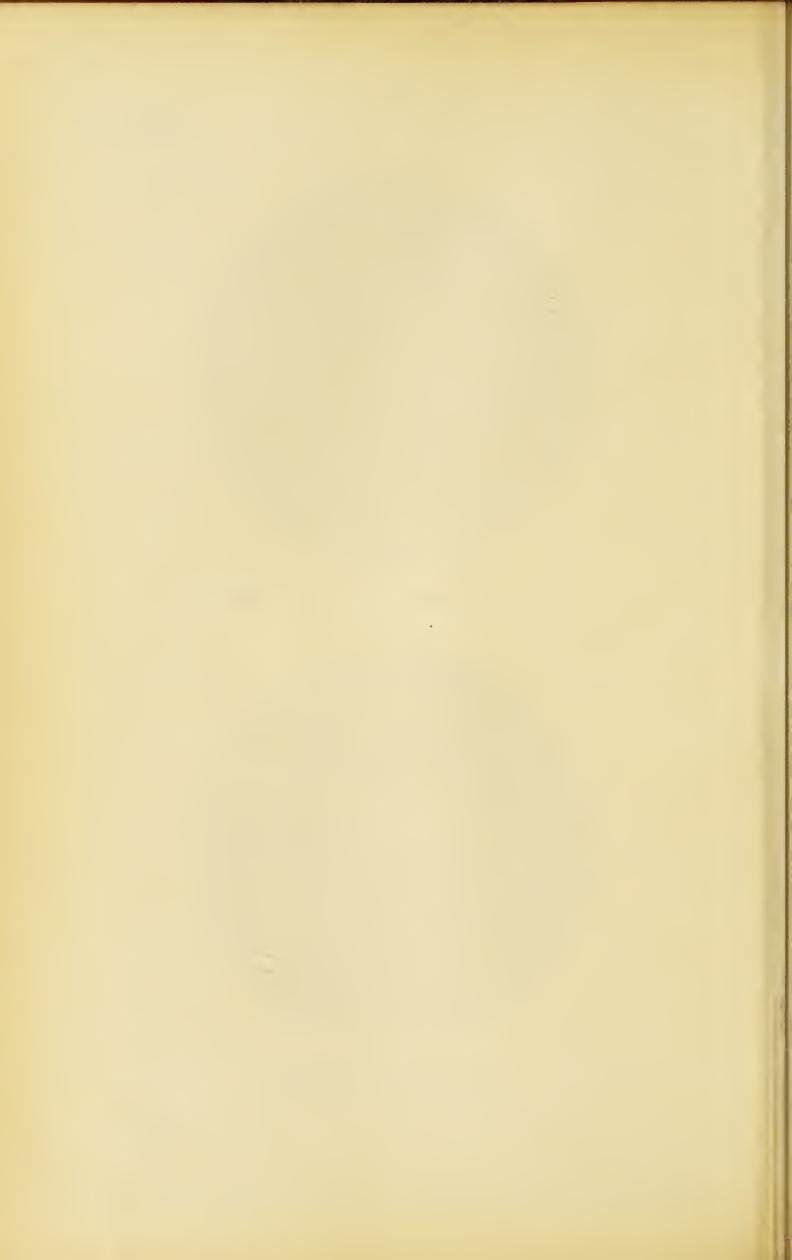




1. Buttersäurebakterien aus Maische, 800:1.



2. Bacillus boocopricus, mit Methylenblau gefärbt. 800:1.

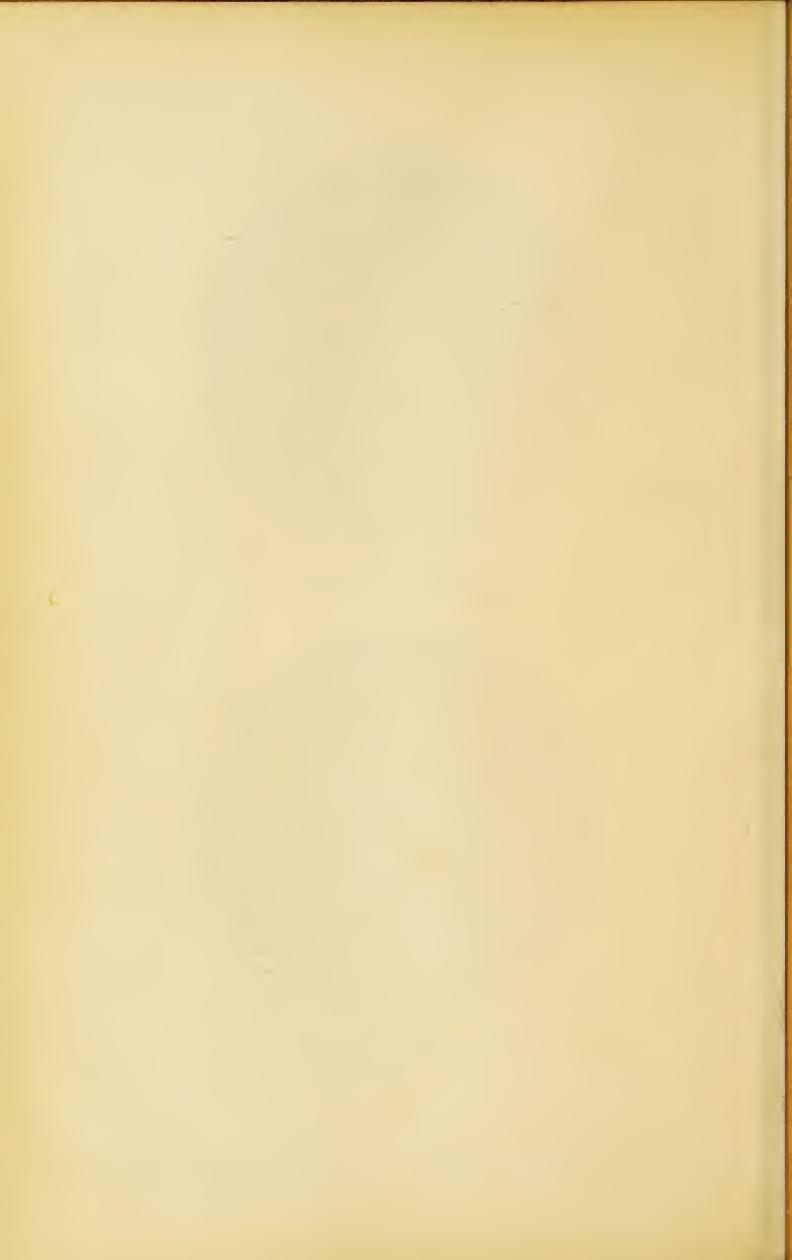




1. Vibrio cholerae asiaticae, Geifselpräparat. 1000:1.



2. Typhus abdominalis, Geifselpräparat. 1200:1.



DIE ZERSETZUNG

STICKSTOFFFREIER ORGANISCHER

SUBSTANZEN DURCH BAKTERIEN

Von

DR. O. EMMERLING

PRIVATDOZENT AN DER UNIVERSITÄT BERLIN

MIT SIEBEN LICHTDRUCKTAFELN

BRAUNSCHWEIG

DRUCK UND VERLAG VON FRIEDRICH VIEWEG UND SOHN

1902

ANKÜNDIGUNG.

Der Verfasser der vorliegenden Abhandlung über "Zersetzung stickstofffreier organischer Substanzen durch Bakterien" hat auf dem von ihm behandelten Gebiete einen Namen von bestem Klang.

Das Werkchen, welches eine wertvolle übersichtliche Zusammenstellung der einschlägigen Literatur enthält, bei welcher die Vertrautheit des Verfassers mit dem Stoff und sein selbständiges Urteil voll zur Geltung kommen, wird insbesondere Chemikern, Gärungstechnikern, Bakteriologen, wie auch Botanikern, Physiologen und Pathologen um so willkommener sein, als es an einer kürzeren Beleuchtung dieser für die beteiligten wissenschaftlichen und technischen Kreise wichtigen Fragen bis jetzt noch fehlt.

Braunschweig, im September 1902.

Friedrich Vieweg und Sohn.

Roscoe-Schorlemmer's

Ausführliches Lehrbuch der Chemie.

Mit eingedruckten Abbildungen und Tafeln. gr. 8.

— Vollständig in neun Bänden. —

Erster und zweiter Band. Anorganischer Theil. Dritte gänzlich umgearbeitete Auflage von Sir Henry E. Roscoe und Alex. Classen. Preis à Band 26 M., geb. in Lnwd. 27 M., in Hlbfrz. 28 M.

Dritter bis neunter Band. Die Kohlenwasserstoffe und ihre Derivate oder Organische Chemie. I. — VII. Theil. Von Prof. Jul. Wilh. Brühl. Mit einem General-Inhaltsverzeichniss und einem General-Sachregister. Preis 154 M., geb. in Lnwd. 161,50 M., in Hlbfrz. 168 M.

- Jeder Band auch einzeln käuflich.

Chemie der Eiweisskörper.

Von Dr. Otto Cohnheim,

Privatdocent der Physiologie an der Universität Heidelberg.

gr. 8. Preis geb. 7 M.

Beiträge zur

chemischen Physiologie und Pathologie.

Zeitschrift für die gesammte Biochemie

unter Mitwirkung von Fachgenossen herausgegeben

von Franz Hofmeister,

o. Professor der physiologischen Chemie an der Universität Strassburg.

I. und II. Band. Jeder Band 12 Hefte. gr. 8. Preis pro Band geh. 15 M.

III. Band im Erscheinen.

Die chemische Organisation der Zelle.

Ein Vortrag

von Franz Hofmeister,

o. Professor der physiologischen Chemie an der Universität Strassburg.

8. geh. Preis 0,60 M.

Die Kräfte der Bewegung

in der lebenden Substanz.

Von Dr. Julius Bernstein,

ord. öffentl. Professor der Physiologie in Halle a. S. gr. 8. geh. Preis 0,80 M.

Verlag von Friedrich Vieweg & Sohn in Braunschweig.

Leitfaden für den praktisch-chemischen Unterricht

der Mediciner

zusammengestellt von

Dr. Franz Hofmeister,

o. Professor der physiologischen Chemie an der Universität Strassburg.

8. Gebunden in Lnwd. Preis 3 Ma

Der kolloidale Zustand

und die

Vorgänge in der lebendigen Substanz.

Von Dr. Wolfgang Pauli,

Docent an der Wiener Universität.

kl. 8. geh. Preis 0,60 Ma

Die Pflanzen-Alkaloide

von Jul. Wilh. Brühl,

Professor an der Universität Heidelberg

in Gemeinschaft mit

Edvard Hjelt und Ossian Aschan,

Professoren an der Universität Helsingfors.

Mit eingedruckten Abbildungen. gr. 8. Geb. in Lnwd. Preis 14 M.

Beiträge zur Physiologie.

Festschrift für Adolf Fick zum siebzigsten Geburtstage. gr. 8. Preis geh. 4 M.; geb. 5 M.

Chemische und medicinische Untersuchungen.

Festschrift

zur Feier des sechzigsten Geburtstages von

Max Jaffe.

Mit Beiträgen von

M. Askanazy, P. Baumgarten, M. Bernhardt, R. Cohn, Th. Cohn, W. Eliassow, A. Ellinger, J. Frohmann, P. Hilbert, Lassar-Cohn, D. Lawrow, E. v. Leyden, W. Lindemann, W. Lossen, H. Meyer, E. Neumann, H. Nothnagel, E. Salkowski, W. Scheele, L. Schreiber, A. Seelig, S. Stern, O. Weiss, R. Zander.

Mit einer Textabbildung und sieben Tafeln. gr. 8. geh. Preis 12 .//.



